

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Dpto. DE INGENIERIA QUIMICA

SINTESIS DE ZEOLITA 13x
PARA SU USO EN DETERGENTES

MEMORIA

que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

IGNACIO COVIAN SANCHEZ

MADRID, 1991



* 5 3 0 9 5 8 3 0 6 0 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

ANTONIO DE LUCAS MARTINEZ, Catedrático de Ingeniería Química

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado *Síntesis de zeolita 13X para su uso en detergentes*, constituye la memoria que presenta el licenciado D. Ignacio Covián Sánchez para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo mi dirección, en el periodo 1987-1990.

Para que conste firmo el presente en Madrid a veinte de Mayo de mil novecientos noventa y uno.

Antonio de Lucas Martinez



ARCHIVO

*A mis padres
y a ELENA.*

AGRADECIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Antonio de Lucas Martínez, en quien siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor, y a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

También quiero expresar mi gratitud a mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, que con su colaboración han contribuido a la realización de este trabajo.

Así mismo, he de citar al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense al que debo mi formación científica y técnica.

Madrid, Junio de 1991.

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	8
2.1. ZEOLITA X DE SODIO	9
2.1.1. ESTRUCTURA	9
2.1.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES	13
i) Adsorción	15
ii) Catálisis	16
iii) Intercambio iónico	16
2.1.3. SINTESIS	21
2.2. LAS ZEOLITAS COMO CONSTITUYENTES DE LOS DETERGENTES	41
2.2.1. GENERALIDADES	41
2.2.2. ESPECIFICACIONES EXIGIDAS A LAS ZEOLITAS EN LA FORMULACION DE DETERGENTES	53
i) Grado de cristalinidad y capacidad de cambio	53
ii) Distribución de tamaños de partícula	54
iii) Blancura	54
2.2.3. SITUACION ACTUAL DE LA PRODUCCION DE DETERGENTES CON ZEOLITAS	55
2.3. POSIBILIDADES DE LAS ARCILLAS Y MINERALES ARCILLOSOS ESPAÑOLES COMO FUENTES DE SILICE Y ALUMINA EN LA FABRICACION DE ZEOLITAS	58
2.3.1. CAOLINES	58
2.3.2. BENTONITAS	63
2.3.3. SEPIOLITAS	65

2.4. FABRICACION DE ZEOLITAS PARA DETERGENTES A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS NATURALES	66
2.4.1. FABRICACION DE ZEOLITA 4A	68
2.4.2. FABRICACION DE ZEOLITA 13X	68
2.5. OBJETO Y ALCANZE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	72
3. INSTALACION EXPERIMENTAL	74
3.1. INSTALACION DE LABORATORIO	75
3.1.1. REACTOR	75
3.1.2. SISTEMA DE CALEFACCION, MEDIDA Y CONTROL DE LA TEMPERATURA	77
3.1.3. SISTEMA DE AGITACION, MEDIDA Y CONTROL	77
3.2. INSTALACION DE PLANTA PILOTO	77
3.2.1. REACTOR	79
3.2.2. SISTEMA DE CALEFACCION, MEDIDA Y CONTROL DE LA TEMPERATURA	79
3.2.3. SISTEMA DE AGITACION, MEDIDA Y CONTROL	79
3.2.4. SISTEMA DE FILTRACION	80
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	81
4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS	82
4.2. PROCEDIMIENTO	82
4.2.1. INSTALACION DE LABORATORIO	84
4.2.2. INSTALACION DE PLANTA PILOTO	85
5. RESULTADOS	88
5.1. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICATO SODICO EN DISOLUCION	91
5.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	91
5.1.2. TRATAMIENTO PREVIO DEL CAOLIN	91

5.1.3. FORMACION DEL GEL	91
5.1.4. ENVEJECIMIENTO	92
5.1.5. CRISTALIZACION	92
i) Selección de las condiciones de cristalización	92
ii) Optimación de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1)	93
iii) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de alta reactividad y baja concentración (GEL 2)	93
- Síntesis a bajas temperaturas	93
5.1.6. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES	94
5.1.7. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO	94
 5.2. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICE PRECIPITADA	95
5.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	95
5.2.2. FORMACION DEL GEL	95
5.2.3. ENVEJECIMIENTO	95
5.2.4. CRISTALIZACION	96
i) Optimación de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1)	96
ii) Optimización de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración)	96
5.2.5. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES	97
5.2.6. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO	97
 5.3. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y ARCILLAS DE ELEVADA RELACION SiO_2/Al_2O_3	97
5.3.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	97
5.3.2. TRATAMIENTO PREVIO DE LA BENTONITA LOS TRANCOS	98
5.3.3. FORMACION DEL GEL	98
5.3.4. ENVEJECIMIENTO	98
5.3.5. CRISTALIZACION	99

i) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1)	99
ii) Optimización de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración)	99
5.3.6. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES	100
5.3.7. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO	100
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	214
6.1. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICATO SODICO EN DISOLUCION	214
6.1.1. SELECCION DE LOS INTERVALOS PARA EL ESTUDIO DE CADA VARIABLE	214
6.1.2. EXPERIMENTOS PREVIOS	219
6.1.3. TRATAMIENTO PREVIO DEL CAOLIN	222
6.1.4. FORMACION DEL GEL	223
i) Velocidad de agitación, N_D	225
ii) Temperatura, T_D y tiempo, t_D	227
6.1.5. ENVEJECIMIENTO	234
6.1.6. CRISTALIZACION	237
i) Selección de las condiciones de cristalización	237
ii) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1)	248
iii) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de alta reactividad y baja concentración (GEL 2)	255
- Síntesis a bajas temperaturas	263
iv) Estudio comparativo	270
6.1.7. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES	272
6.1.8. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO	274
6.2. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICE PRECIPITADA	276

6.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS	276
6.2.2. FORMACION DEL GEL	278
i) Velocidad de agitación, N_D	278
ii) Temperatura, T_D y tiempo, t_D	279
6.2.3. ENVEJECIMIENTO	282
6.2.4. CRISTALIZACION	287
i) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1)	287
ii) Optimización de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración)	297
iii) Estudio comparativo	304
6.2.5. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES	306
6.2.6. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO	306
6.3. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y ARCILLAS DE ELEVADA RELACION SiO_2/Al_2O_3	308
6.3.1. SELECCION DE LA ARCILLA FUENTE DE SILICE	310
6.3.2. TRATAMIENTO PREVIO DE LA BENTONITA LOS TRANCOS	311
6.3.3. FORMACION DEL GEL	311
ii) Temperatura, T_D y tiempo, t_D	313
i) Velocidad de agitación, N_D	316
6.3.4. ENVEJECIMIENTO	316
6.3.5. CRISTALIZACION	318
i) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1)	318
ii) Optimización de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración)	327
iii) Estudio comparativo	330
6.3.6. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES	333
6.3.7. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO	335
6.4. ESTUDIO COMPARATIVO	335

7. CONCLUSIONES	344
8. RECOMENDACIONES	349
9. APÉNDICE	351
9.1. APARATOS: DETALLES Y ACCESORIOS	352
9.1.1. INSTALACION DE LABORATORIO	352
i) Reactor	352
ii) Sistema de calefacción	352
iii) Sistema de agitación	352
9.1.2. INSTALACION DE PLANTA PILOTO	354
i) Reactor	354
ii) Sistema de calefacción	354
iii) Sistema de agitación	354
9.2. METODOS DE ANALISIS	354
9.2.1. DIFRACCION DE RAYOS X	354
i) Determinación del grado de cristalinidad	358
ii) Determinacion cuantitativa de mezcla de fases	371
iii) Determinación de la relación Si/Al de la zeolita 13X..	372
9.2.2. GRANULOMETRIA DE RAYO LASER	375
9.2.3. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO	376
9.2.4. ESPECTRORRADIOMETRIA	378
9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO	379
9.4. PREPARACION DE UNA MUESTRA DE REACCION	382
9.5. ESPECIFICACIONES DE LAS MATERIAS PRIMAS INVESTIGADAS	383
9.6. ESPECIFICACIONES DE LA ZEOLITA UTILIZADA COMO INICIADOR	384

1. RESUMEN

1. RESUMEN

Esta Tesis Doctoral forma parte del programa que sobre síntesis de zeolitas y estudio de sus propiedades y aplicaciones, se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

El uso de zeolitas, concretamente zeolita 4A, como ablandador de agua en sustitución de los fosfatos altamente contaminantes, ha adquirido una gran importancia en los últimos años debido a sus buenas propiedades de lavado y a la posibilidad de sintetizarla a partir de materias primas naturales de bajo coste, tales como caolines, bentonitas, sepiolitas, etc. (muy abundantes en España) y que permiten que el precio de la zeolita sea competitivo con el del resto de los posibles ablandadores. Puesto que esta zeolita presenta ciertos problemas a la hora de eliminar los iones Mg^{2+} de las disoluciones de lavado, se ha planteado la posibilidad de utilizar zeolita 13X, de mayor diametro de poro, como complemento e incluso como sustituto de la zeolita 4A en la formulación de detergentes.

Así, y puesto que la zeolita 13X no se fabrica actualmente en España, aprovechando la experiencia adquirida en nuestro Departamento sobre síntesis de zeolitas a partir de reaccionantes puros y naturales, se consideró interesante estudiar su síntesis a partir de materias primas naturales de nuestro país.

En este estudio, se han cubierto las siguientes etapas:

- Montaje y puesta a punto de dos instalaciones experimentales, que permitiesen llevar a cabo la síntesis y fabricación de la zeolita, esta escala

de laboratorio y planta piloto.

- Puesta a punto de las técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas de los productos de reacción: grado de cristalinidad, porcentaje de mezcla de fases y relación silicio/aluminio (Difracción de Rayos X), capacidad de cambio (Complexometría), distribución de tamaños de partícula (Granulometría de Rayo Laser) y blancura (Espectroradiometría).
- Estudio de todas las etapas de la síntesis utilizando Caolín como fuente de sílice y alúmina otras materias primas comerciales y naturales españolas como fuentes adicionales de SiO_2 .
- Estudio de la reutilización de las aguas madres, indispensable para la viabilidad económica del proceso.
- Fabricación de zeolita en la instalación de planta piloto en las condiciones óptimas deducidas en el laboratorio, con las distintas materias primas seleccionadas.

Las instalaciones de laboratorio y planta piloto básicamente estaban constituidas por tanques de vidrio dotados de sistemas de agitación y calefacción, con los correspondientes dispositivos de medida y control. La instalación de planta piloto, análoga a la de laboratorio, estaba dotada además de un sistema de centrifugación.

Se utilizó caolín P de la empresa Caosil S.A. de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ baja (2,25) por lo que fue necesaria la adición de una fuente de sílice complementaria para lo cual se utilizó silicato sódico, sílice precipitada y arcillas de elevado contenido en sílice (bentonita, sepiolita, atapulgita, esmectita), obteniéndose los mejores resultados con las dos primeras.

El principal problema que plantea esta síntesis reside en conseguir que la zeolita 13X obtenida cumpla las especificaciones exigidas para su utilización en la formulación de detergentes: capacidad de cambio, C_I , distribución de tamaños de partícula, DTP, y blancura, L, propiedades que se determinaron a todos los productos de reacción.

La síntesis se desarrolló mediante la siguiente secuencia de etapas discontinuas, investigándose en cada una de ellas la influencia de las variables más significativas y que a continuación se indican:

Tratamiento previo: - molienda

- disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
- calcinación brusca: temperatura, T_Q ; tiempo, t_Q .

Formación del gel: agitación, N_D ; temperatura, T_D ; tiempo, t_D ;
relaciones molares: SiO_2/Al_2O_3 , $H_2O/(Na_2O + K_2O)$,
 $(Na_2O + K_2O)/SiO_2$, $K_2O/(Na_2O + K_2O)$.

Envejecimiento: temperatura, T_E ; tiempo, t_E .

Cristalización: temperatura, T_R ; agitación, N_R ; porcentaje de
iniciador o siembra, I .

Las etapas de tratamiento previo de la materia prima natural y formación del gel se optimaron a fin de conseguir la total transformación de la estructura cristalina de la arcilla en amorfa y favorecer así su posterior ataque en medio básico. La etapa de envejecimiento se optimó para favorecer la nucleación de la zeolita 13X, y la cristalización, para obtener una zeolita que cumpliese las especificaciones mencionadas en las mejores condiciones económicas.

La selección de las condiciones óptimas de cada una de las etapas de síntesis se realizó para distintos tipos de geles, de baja reactividad y alta concentración (GEL 1), de alta reactividad y baja concentración (GEL 2), y geles similares al GEL 2 cristalizados a baja temperatura. Los mejores resultados se obtuvieron con este último tipo de geles, con los que se realiza la síntesis en una sola etapa, obteniéndose una zeolita de excelentes propiedades. En la tabla 1.1 se resumen las condiciones óptimas seleccionadas así como las propiedades de las zeolitas obtenidas. Las zeolitas así sintetizadas son válidas para la utilización en detergentes, siempre que se separen de ellas, mediante algún dispositivo, por ejemplo tipo ciclónico, las partículas con $dp > 10 \mu m$.

Se ha comprobado la posibilidad de la reutilización de las aguas madres obtenidas, circunstancia indispensable para la viabilidad económica de la fabricación, dado que con ello se reduce notablemente el consumo de álcali, y el coste de acondicionamiento de las aguas residuales. Utilizando como

criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia comunicada en la agitación/volumen de reacción, se consiguieron reproducir aceptablemente en la instalación de planta piloto los resultados obtenidos en el laboratorio.

TABLA 1.1

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas.

CONDICIONES SELECCIONADAS

TRATAMIENTO PREVIO DEL CAOLIN P:

molienda

disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

CRISTALIZACION:

FUENTE ADICIONAL DE SILICE

	SILICATO SODICO	SILICE PRECIPITADA
$T_R (^\circ C)$	60/80	60/80
$t_R (60^\circ C) (h)$	12	15
$t_R (total) (h)$	16	19
$N_R (r.p.m.)$	250	250
$I (\%)$	5	5
Composición del gel:		
SiO_2 / Al_2O_3	2,7	2,7
$(Na_2O + K_2O) / SiO_2$	1,5	1,5
$H_2O / (Na_2O + K_2O)$	65	65
$K_2O / (Na_2O + K_2O)$	0	0

TABLA 1.1 (Cont.)

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas.

PROPIEDADES DE LA ZEOLITA 13X

	SILICATO SODICO	SILICE PRECIPITADA	ESPECIFICACIONES
x_c (%)	94	94	≈ 100
Si/Al	1,06	1,06	-
DTP:			
$dp < 1 \mu m$ (%)	0,5	0,6	< 1
$dp > 10 \mu m$ (%)	7	9	0
\bar{dp} (μm)	8,8	8,4	-
$C_I(Ca)$ (mmol Ca^{2+} /g zeolita)	2,5	2,5	2,8
$C_I(Mg)$ (mmol Mg^{2+} /g zeolita)	1,5	1,5	1,7
L (%)	95	95	> 90

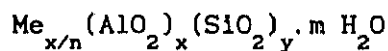
2. INTRODUCCION

2. INTRODUCCION

2.1. ZEOLITA X DE SODIO.

2.1.1. ESTRUCTURA

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



donde x, m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n (Breck, 1968) y (Barrer, 1969).

Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- , denominados unidad fundamental (Figura 2.1) enlazados por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas más o menos complejas. Así, se forman cavidades o canales de distinto tamaño, en las que se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros así como la relación Si/Al originan los diversos tipos de zeolitas.

La zeolita X objeto de esta investigación, pertenece al grupo de la Faujasita, cuarto de la clasificación de Breck (1968). La celdilla unidad ($\text{Na}_{86} (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106} \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$) esta constituida por unidades sodalita (Figura 2.2) coordinadas tetraédricamente a través de prismas hexagonales formados al unirse las caras hexagonales de estas. La celdilla unidad (Figura

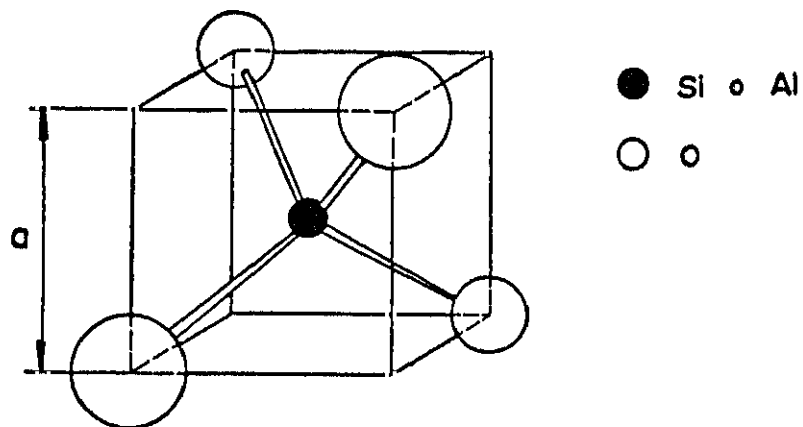


Figura 2.1

Unidad fundamental: $O-O = a\sqrt{2} = 2,62 \text{ \AA}$; $Si-O = a/2\sqrt{3} = 1,61 \text{ \AA}$;
 $O-Si-O = 109^{\circ}28'$

Posición central ocupada por Si^{4+} : carga total de la unidad 4^{-}

Posición central ocupada por Al^{3+} : carga total de la unidad 3^{-}

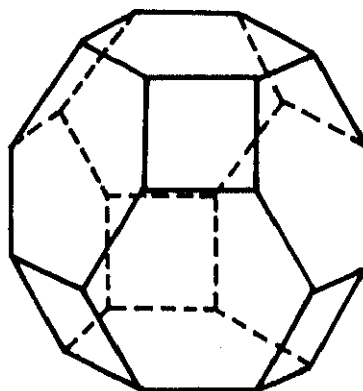


Figura 2.2

Unidad sodalita

Octaedro truncado: 36 ejes, 24 vértices, 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales. Un átomo tetraédrico situado en cada vértice, los átomos de oxígeno situados entre los átomos tetraédricos pero no necesariamente en los ejes (los ejes no significan enlaces, simplemente la geometría del poliedro).

2.3.a) contiene ocho grandes cavidades, denominadas cavidades α ó Faujasita (Figura 2.3.b), de 13 Å de diámetro interno, delimitadas por ocho unidades sodalita enlazadas por las caras hexagonales, de ahí que habitualmente se la denomine como zeolita 13X. Estas cavidades se unen mediante aberturas de 8,9 Å de diámetro interno, formadas por anillos de doce lados y que discurren a través de la estructura en la dirección (1,1,0), (Figuras 2.3.c y 2.4).

Las cavidades β de las unidades sodalita, que delimitan la cavidad Faujasita, se comunican con esta a través de aberturas de 2-2,5 Å de diámetro, formadas por los átomos de oxígeno de las caras hexagonales no compartidas.

Localización de los cationes

Las zeolitas normalmente proporcionan más de un tipo de posiciones para los cationes intercambiables. El número de cationes necesarios para compensar la carga aniónica estructural puede ser menor que el número total de posiciones catiónicas de todos los tipos posibles. Así, cuando los cationes se distribuyen en las distintas posiciones tienden a minimizar la energía libre del sistema teniendo lugar una ocupación parcial de algunas o todas las posiciones posibles. El equilibrio de distribución es función de la temperatura, de las especies catiónicas presentes y del estado de hidratación o deshidratación de la zeolita. Otra variable es la relación Si/Al la cual determina la carga aniónica por celdilla unidad y por tanto fija el número de cationes. Así, cambios en la relación Si/Al pueden provocar la redistribución de los cationes en las posiciones catiónicas de las zeolitas. (Barrer, 1978).

La zeolita 13X posee 6 posiciones catiónicas como se muestra en la figura 2.4. La denominada posición I está situada en el centro del prisma hexagonal que une dos unidades sodalita. Existen 16 posiciones por celdilla unidad. La posición I' se encuentra en el interior de las cavidades β próxima a los prismas hexagonales. La posición II' se encuentra en el interior de la unidad sodalita próxima a las caras hexagonales no compartidas, al igual que la posición II pero esta se halla en la cavidad Faujasita en posición enfrentada a la posición II'. Existen 32 posiciones por celdilla unidad para ambas posiciones. La posición III está situada en la cavidad Faujasita pero

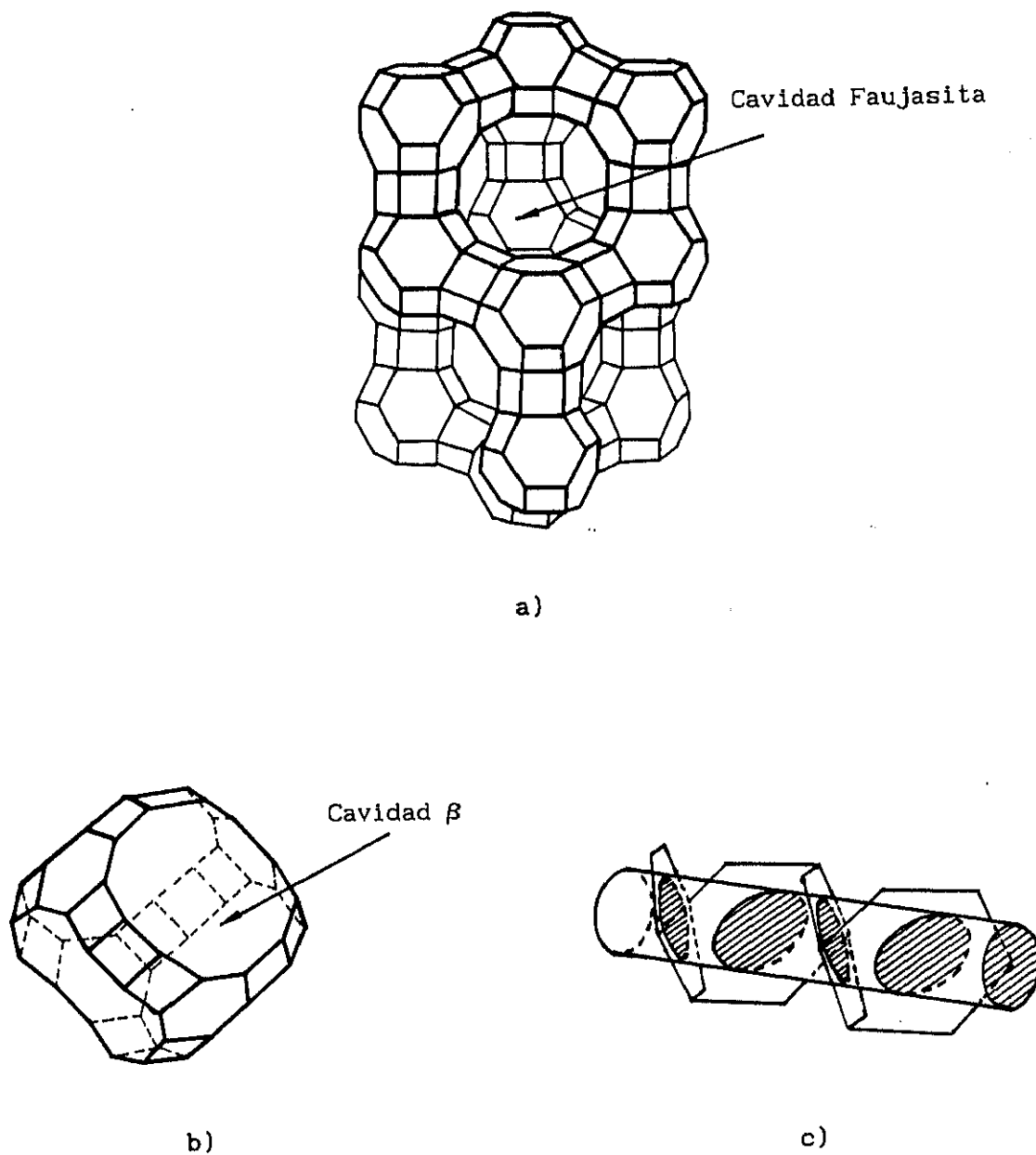


Figura 2.3
Zeolita X de sodio

- a) Celdilla unidad
- b) Cavidad β
- c) Canales (8,9 Å)

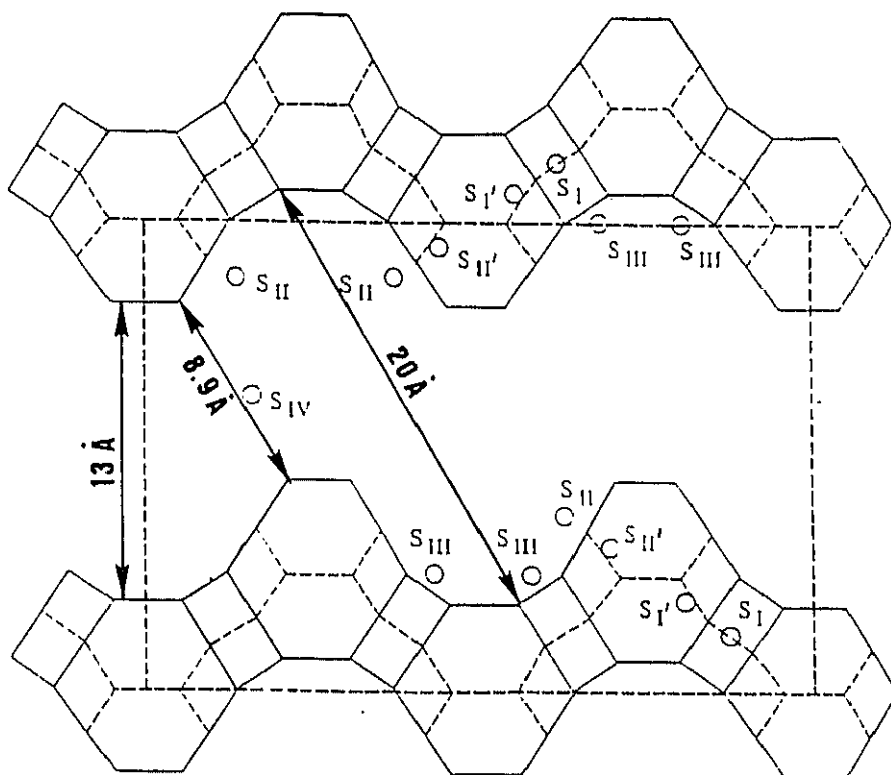


Figura 2.4

Proyección (0,1,1) de la cavidad Faujasita centrada en ese plano.
Posiciones catiónicas

frente a las caras cuadradas y existen 48 lugares por celdilla unidad. La posición IV cuenta con 8 lugares por celdilla unidad y está localizada en el centro de la cavidad Faujasita (Barrer, 1978).

En la tabla 2.1 se indican la composición química, algunos datos cristalográficos y las propiedades estructurales de la zeolita 13X.

2.1.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES

La zeolita X debido a su elevada porosidad y desarrollo superficial, distribución uniforme de poros y baja relación Si/Al se utiliza fundamentalmente en la industria como adsorbente, en secado y separación de mezclas gaseosas, como catalizador, en craqueo y reformado y más

TABLA 2.1
Propiedades de la zeolita X

Composición química	
<i>Composición en óxidos:</i>	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SiO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
<i>Celdilla unidad:</i>	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] 264 \text{H}_2\text{O}$
<i>Variaciones:</i>	Si/Al = 1 a 1,5; Na/Al = 0,7 a 1,1
Datos cristalográficos	
<i>Simetría:</i>	Cúbica
<i>Grupo espacial:</i>	Fd3m
<i>Densidad:</i>	1,93 g/cm. ³
<i>Celdilla unidad:</i>	a = 25,02-24,86 Å volumen: 15,362-1,670 Å ³
<i>Difracción de Rayos X:</i>	Apéndice 9.2.1.
Propiedades estructurales	
<i>Esqueleto:</i>	Octaedros truncados, cavidades β, unidos tetraédricamente a través de unidades D6R en colocación como los átomos de carbono en el diamante. Contiene ocho cavidades de 13Å de diámetro en cada celdilla unidad.
<i>SBU:</i>	D6R
<i>Volumen de huecos:</i>	0,55 cm ³ /cm ³
<i>Densidad del esqueleto:</i>	1,31 g/cm ³

recientemente como intercambiador catiónico.

1) Adsorción

La zeolita X, deshidratada adsorbe selectivamente agua o en su ausencia, cualquier molécula que pueda penetrar en su estructura (Tabla 2.2).

TABLA 2.2
Aplicaciones de las zeolitas X como adsorbentes

Tipos de zeolita	Moléculas adsorbidas	Moléculas no adsorbidas	Aplicaciones
10X	Isoparafinas		
	Isoolefinas	Di-n-butilaminas	Separación de aromáticos
	Moléculas con un diámetro < 8 Å		
13X	Di-n-butilaminas		Secado
	Moléculas con un diámetro < 9 Å	$(C_4F_9)_3N$	Desulfuración
			Eliminación de CO_2

Esta zeolita posee un sistema tridimensional de canales que consiste en cavidades separadas por anillos de oxígeno de 12 miembros con un diámetro estructural de 7 Å. La adsorción se puede realizar en casi el 50% del volumen del cristal, aunque el espacio contenido en el interior de las cavidades β es ocupado sólo por agua no por otros gases o vapores.

Cuando los iones sodio de la zeolita X se sustituyen por iones calcio (zeolita 10X), al contrario que en la zeolita A, se reduce el tamaño efectivo de poro disminuyendo la capacidad de adsorción a igual temperatura.

La zeolita X de calcio es capaz de adsorber compuestos como aminas

terciarias o alquilbencenos solo a temperaturas muy altas mientras que la zeolita X de sodio las adsorbe a temperatura ambiente (Breck, 1974).

ii) Catálisis

Desde la utilización a comienzos de los años 60 de la zeolita X como catalizador del craqueo de petróleo hacia combustibles líquidos (Milton, 1968) el empleo de zeolitas como catalizadores, debido a los mayores rendimientos en gasolina que proporcionaban comparados con catalizadores amorfos de sílice y alúmina ha ido cobrando gran importancia (Gianneto y col., 1985), (Kirker y col., 1985).

Los principales factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son (Shabozova, 1976):

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y el tamaño del poro.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- Localización de los cationes en la zeolita y grado de intercambio.
- La relación Si/Al, que puede afectar la actividad y selectividad.
- La presencia de elementos metálicos activos en estado de dispersión.

En la tabla 2.3 se indican los principales procesos en los que se utilizan catalizadores de zeolitas, el consumo de estos catalizadores en el año 1987 y los tipos de zeolitas utilizados en cada uno de estos procesos (Vaughan, 1988). Se puede observar que el craqueo en lecho fluidizado (FCC) es la mayor aplicación de los catalizadores de zeolitas, y que actualmente la zeolita X se utiliza en hidrocrqueo principalmente intercambiada con elementos de transición y tierras raras.

iii) Intercambio iónico

La capacidad de las zeolitas como intercambiadores iónicos se conoce desde 1858, cuando Eichrom (1858) comprobó que las zeolitas naturales, Chabazita y Natrolita, eran capaces de intercambiar de forma reversible sus

TABLA 2.3
Aplicaciones de las zeolitas en catálisis

Procesos	Consumo (1987) (MM lb)	Zeolitas utilizadas
<i>Craqueo catalítico</i>	300	Y
<i>Hidro craqueo</i>	2,7	X, Y, Mordenita
<i>Otros (isomerización, desparafinado, etc.)</i>	1,1	ZSM-5, Mordenita
<i>Producción de gasolinas</i>	< 0,1	ZSM-5
<i>Reducción NO_x</i>	< 0,5	Mordenita, Y

cationes de sodio y calcio, respectivamente por otros contenidos en disoluciones diluídas, cuando se ponían en contacto con éstos. A partir de esta fecha, se han realizado numerosos estudios sobre el intercambio iónico tanto en zeolita naturales como sintéticas (Anderson, 1975), (Gal y col., 1971), (Nikashima, 1976), (Li y Rees, 1988), (Franklin y Townsend, 1988).

Sherman (1983), realizó una exhaustiva revisión bibliográfica clasificando los trabajos existentes sobre el intercambio iónico en zeolitas. En este estudio se pone de manifiesto que la selectividad de las zeolitas para los distintos iones no se ajusta a patrones exhibidos por otros intercambiadores orgánicos e inorgánicos clásicos, y que gran numero de ellas poseen capacidad, selectividad y estabilidad superior a la de éstos, lo que ha permitido el desarrollo de nuevas aplicaciones de las zeolitas en los procesos de intercambio.

Las zeolitas no se utilizaron comercialmente como intercambiadores iónicos hasta 1960, siendo su primera aplicación el tratamiento de residuos radiactivos (Ames, 1960) y posteriormente el de aguas residuales municipales (Mercer, 1963). En la actualidad, son numerosas sus aplicaciones en el tratamiento de aguas, formulación de detergentes, producción de energía, agricultura, nutrición animal, biomedicina, etc.

Una característica importante del intercambio iónico en las zeolitas se debe a su estructura cristalina que las confiere propiedades de tamiz molecular, lo que hace que sólo puedan intercambiar aquellos iones en disolución cuyos tamaños hidratados les permita difundirse a través de sus poros (Barrer y col., 1968, Sherry, 1966 y 1968). El tamaño del ión entrante influye apreciablemente en la velocidad y capacidad de intercambio, siendo generalmente el intercambio total excepto para algunos cationes de gran tamaño (Chatterjee y Ganguli, 1982).

La capacidad de intercambio de una zeolita depende de la relación silicio/aluminio de su estructura, es decir, de su composición, determinada a su vez por las condiciones de síntesis utilizadas. Puesto que cada ión aluminio presente proporciona una carga negativa que deberá ser compensada por un catión, a mayor proporción de aluminio, mayor capacidad de intercambio. En la tabla 2.4 se indican las capacidades de intercambio teóricas de las zeolitas comerciales más importantes.

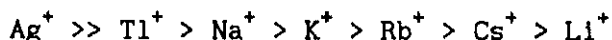
La capacidad de intercambio también depende de las condiciones en que se lleve a cabo (concentración iónica, temperatura, etc) y de la valencia, peso atómico y tamaño del ión hidratado entrante. Así puede ocurrir que a elevadas temperaturas, las zeolitas intercambien iones de mayor tamaño, y que al disminuir ésta, el intercambio se haga irreversible, debido a la mayor dificultad de difusión de los iones de mayor tamaño en estas condiciones. En general, la capacidad de una zeolita para intercambiar un determinado catión aumenta con la temperatura.

Cada tipo de zeolita, tiene un espectro de selectividades diferente (Theng y col., 1968, Nikashima, 1976, Cremers, 1977, Zielinski y col., 1980, Chatterjee y Ganguli, 1982), al igual que las resinas cambiadoras, aunque, en general, todas ellas presentan una cierta preferencia hacia los cationes de mayor carga, existen algunas como la F que intercambian selectivamente iones monovalentes y otras que muestran sus preferencias hacia los iones metálicos. La selectividad de las zeolitas también depende del pH, temperatura y de la existencia de otros iones en disolución. No obstante, debido a la rigidez de su estructura cristalina, los efectos de estas variables son menores que en otros intercambiadores orgánicos como las resinas sintéticas.

El comportamiento, como intercambiador iónico, de la zeolita 13X frente a diferentes cationes ha sido estudiado por numerosos investigadores, los cuales observaron que la selectividad variaba con el grado del intercambio iónico debido a los distintos tipos de posiciones catiónicas que presenta esta zeolita (Sherry, 1966) (Breck, 1974). Así, para un intercambio del 40%, la selectividad con iones univalentes se observó que era (Breck, 1974):



Esta serie se corresponde con la ocupación de las posiciones catiónicas más accesibles (III ó IV) localizadas en el interior de las cavidades Faujasita de la zeolita. Para un 50% de intercambio, el cual incluye las posiciones II y II' de la unidad sodalita, la serie de selectividades encontrada fue:



Para mayores grados de intercambio, intervienen los cationes en las posiciones I de los prismas hexagonales que son los más difíciles de intercambiar, debido a las pequeñas aberturas de 2,4 Å de diámetro que presentan estos prismas y que los hacen inaccesibles para los cationes de mayor tamaño como es el caso del Rubidio y el Cesio dentro de la serie unidimensional, alcanzando estos dos cationes un grado máximo de intercambio de 0,65-0,80.

En el caso de la Plata y el Talio el intercambio es total debido a que son cationes altamente polarizables por lo que la carga estructural de la zeolita 13X es suficiente para deformarlos y permitir la total ocupación de las posiciones catiónicas I.

Para intercambios iónicos con cationes divalentes sólo se ha observado la siguiente serie de selectividades (Anderson, 1990):

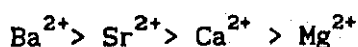


TABLA 2.4
Capacidad de intercambio de las zeolitas (Breck, 1974)

Tipo de zeolita	Tamaño de poro (Å)	Razón molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Capacidad máx. de intercambio teórica (meq./g.)
<i>Analcima</i>	2,6	4	4,9
<i>Chabazita</i>	3,7-4,2	4	4,9
<i>Clinoptilolita</i>	4,0-5,5	10	2,6
	4,4-7,2	10	2,6
	4,1-4,7	10	2,6
<i>Erionita</i>	3,6-5,2	6	3,8
<i>Ferrierita</i>	4,3-5,5	11	2,4
	3,4-4,8	11	2,4
<i>Mordenita</i>	6,7-7,0	10	2,6
	2,9-5,7	10	2,6
<i>Phillipsita</i>	4,2-4,4	4,4	4,7
	2,8-4,8	4,4	4,7
	3,3	4,4	4,7
<i>Linde A</i>	4,2	2	7,0
<i>Linde A</i>	2,2	2	7,0
<i>Linde F</i>	3,7	2	7,0
<i>Hidroxisodalita</i>	2,2	2	7,0
<i>Linde L</i>	7,1	6	3,8
<i>Mordenita sint.</i>	6,7-7,0	10	2,6
	2,9-5,7	10	2,6
<i>Zeolita P</i>	3,1-4,4	3	5,8
<i>Linde X</i>	7,4	2,5	6,4

La sustitución total de iones sodio por estos cationes solo puede ser realizada a temperaturas elevadas. Después de un intercambio total de iones sodio, el proceso contrario es difícil y depende principalmente del tamaño del ión hidratado (Anderson y col., 1990).

El intercambio de cationes orgánicos en la zeolita 13X disminuye al

aumentar el tamaño de estos y con la sustitución de grupos alquilo en el ión amonio.

La utilización de zeolita 13X al igual que la zeolita 4A en la formulación de detergentes en sustitución de los fosfatos, como ablandadores de aguas, ha hecho que los estudios sobre sus intercambios con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} sean más abundantes y minuciosos, estudiándose la influencia de diferentes variables como: temperatura, composición, pH, etc. En las tablas 2.5 y 2.6 se resume la información bibliográfica sobre estos intercambios, indicándose los iones con los que se ha realizado el estudio.

Recientemente, se ha investigado en nuestro Departamento el equilibrio de intercambio iónico entre la zeolita 13X y los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en los dos sistemas binarios $\text{Z-Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Z-Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ y en el ternario $\text{Z-Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} en los intervalos de temperaturas (293-338°K) y concentraciones iónicas totales (0,01-0,08 N), que incluyen las habituales de utilización de las zeolitas como ablandadores en los detergentes. Se comprobó que la capacidad de intercambio de esta zeolita aumenta al hacerlo la temperatura y al disminuir la concentración total de iones de la disolución.

En las figuras 2.5 y 2.6 se muestran dos de las isotermas obtenidas con una zeolita 13X de relación Si/Al intermedia (1,25) y correspondientes a los dos sistemas binarios investigados. En ellas puede observarse que la selectividad de la zeolita 13X para los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} es mayor que para los iones Na^{2+} a concentraciones bajas y menor a concentraciones altas.

2.1.3. SINTESIS.

La síntesis de zeolitas se lleva cabo en condiciones hidrotérmicas, es decir, en medio acuoso a partir de aluminosilicatos amorfos que contienen los componentes químicos necesarios. Los primeros procesos de síntesis desarrollados a principios de este siglo emplearon condiciones elevadas de temperatura y presión, similares a las de formación de estos minerales en la naturaleza. Actualmente, estas síntesis se realizan a temperaturas inferiores a los 100°C y presión atmosférica en el caso de

TABLA 2.5

Estudios realizados sobre el intercambio de la zeolita 4A

Sistema	Referencias
Na^+-Li^+	(Barrer y col., 1963), (Federov y col., 1964)
Na^+-K^+	(Ames, 1964), (Breck y col., 1956), (Barrer y col., 1963), (Federov y col., 1964), (Franklin y Townsend, 1988)
Na^+-Rb^+	(Barrer y col., 1963)
Na^+-Cs^+	(Ames, 1965), (Barrer y col., 1963), (Mercer, 1963), (Nelso y col., 1964)
$Na^+-NH_4^+$	(Breck y col., 1956), (Federov, 1964) (Bilba y col., 1983)
Na^+-Ag^+	(Breck y col., 1956), (Barrer y Meier, 1959), (Sherry y Wlaton, 1967), (Sherry, 1969)
Na^+-Tl^+	(Barrer y Meier, 1959), (Sherry y Wlaton, 1967), (Sherry, 1969)
$Na^+-NH_3-(CH_3)^+$	(Barrer y Meier, 1959)
$Na^+-NH_3-(C_2H_5)^+$	(Barrer y Meier, 1959)
$Na^+-NH_3-(C_3H_7)^+$	(Barrer y Meier, 1959)
$Na^+-NH_3-(C_4H_9)^+$	(Barrer y Meier, 1959)
Na^+-Mg^{2+}	(Federov y col., 1964), (Davies y Wolf, 1972), (Barry y Rees, 1980), (Mole y Rees, 1987), (Okimura y col., 1987)
Na^+-Ca^{2+}	(Barrer y col., 1963), (Mercer, 1963), (Federov y col., 1964), (Sherry y Wlaton, 1967), (Davies y Wolf, 1972), (Barry y Rees, 1980), (Rees, 1980), (Bottombley y Evans, 1983), (Mukaiyamat, 1986), (Mole y Rees, 1987)

TABLA 2.5 (Cont.)

Estudios realizados sobre el intercambio de la zeolita 4A

Sistema	Referencia
$Na^+ - Sr^{2+}$	(Ames, 1965), (Mercer, 1963), (Barrer y Meier, 1959), (Takaishi, 1975)
$Na^+ - Ba^{2+}$	(Sherry y Wlaton, 1967)
$Na^+ - Mn^{2+}$	(Davies y Wolf, 1972)
$Na^+ - Co^{2+}$	(Gal y col., 1971), (Nikashima, 1976), (Radonov y col., 1969)
$Na^+ - Ni^{2+}$	(Gal y col., 1971), (Nikashima, 1976)
$Na^+ - Cu^{2+}$	(Nikashima, 1976)
$Na^+ - Zn^{2+}$	(Takaishi, 1975), (Gal y col., 1971), (Nikashima, 1976)
$Na^+ - Cd^{2+}$	(Gal y col., 1971), (Hertzeinberg y Sherry, 1980), (Franklin y Townsend., 1988)

TABLA 2.6

Estudios realizados sobre el intercambio de la zeolita 13X

Sistema	Referencias
$Na - Li$	(Barrer y col., 1966), (Theng y col., 1968), (Shepelev y col., 1990)
$Na^+ - K^+$	(Sherry, 1966), (Barrer y col., 1966), (Theng y col., 1968), (Franklin y Townsend, 1988)
$Na^+ - Rb^+$	(Sherry, 1966), (Barrer y col., 1966), (Theng y col., 1968)
$Na^+ - Cs^+$	(Ames, 1965), (Sherry, 1966), (Damels y Puri, 1985), (Li y Rees, 1988)
$Na^+ - Ag^+$	(Sherry, 1966), (Barrer y col., 1966)
$Na^+ - Tl^+$	(Sherry, 1966), (Barrer y col., 1966)
$Na^+ - NH_4^+$	(Sherry, 1966), (Theng y col., 1968), (Bilba y col., 1983), (Li y Rees, 1988)
$Na^+ - NH_3 - (CH_3)^+$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - NH_2 - (CH_3)^{2+}$	(Theng y col., 1968), (Tolmachev y Federov, 1965)
$Na^+ - NH - (CH_3)^{3+}$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - NH_3 - (C_2H_5)^+$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - NH_2 - (C_2H_5)^{2+}$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - NH - (C_2H_5)^{3+}$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - NH_3 - (i-C_3H_7)^+$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - NH_2 - (C_4H_9)^{2+}$	(Theng y col., 1968)
$Na^+ - Ca^{2+}$	(Barrer y col., 1966), (Sherry, 1968), (Chatterjee y Ganguli, 1982), (Bottombley y Evans, 1983), (Fletcher y Townsend, 1985), (Mole y Rees, 1987), (Li y Rees, 1988), (Franklin y Townsend, 1988), (Wolf y col., 1973), (Khul y Sherry, 1980), (Anderson y col., 1990)

TABLA 2.6 (Cont.)

Estudios realizados sobre el intercambio de la zeolita 13X

Sistema	Referencias
Na -Mg	(Chatterjee y Ganguli, 1982), (Burzio y Pasetti, 1983), (Mole y Rees, 1988), (Franklin y Townsend, 1988), (Khul y Sherry, 1980), (Anderson, 1990)
Na ⁺ -Sr ²⁺	(Ames, 1965), (Barrer y col., 1966), (Sherry, 1967)
Na ⁺ -Ba ²⁺	(Barrer y col., 1966), (Sherry, 1967), (Sherry, 1968), (Chatterjee y Ganguli, 1982), (Damels y Puri, 1985)
Na ⁺ -Cd ²⁺	(Fletcher y Townsend, 1985), (Franklin y Townsend, 1988)
Na ⁺ -Fe ²⁺	(Zielinski y col., 1980),
Na ⁺ -Co ²⁺	(Zielinski y col., 1980), (Chatterjee y Ganguli, 1982), (Fletcher y Townsend, 1982), (Gal y Radovanov, 1975), (Gallei y col., 1975)
Na ⁺ -Mn ²⁺	(Zielinski y col., 1980), (Chatterjee y Ganguli, 1982), (Fletcher y Townsend, 1982), (Gallei y col., 1974)
Na ⁺ -Ni ²⁺	(Zielinski y col., 1980), (Chatterjee y Ganguli, 1982), (Nikashina, 1976), (Maes y Cremers, 1975)
Na ⁺ -Cu ²⁺	(Zielinski y col., 1980), (Chatterjee y Ganguli, 1982), (Cremers, 1977), (Fletcher y Townsend, 1980)
Na ⁺ -Zn ²⁺	(Chatterjee y Ganguli, 1982), (Damels y Puri, 1985), (Cremers, 1977), (Fletcher y Townsend, 1982),
Na ⁺ -Cr ³⁺	(Zielinski y col., 1980)
Na ⁺ -La ³⁺	(Sherry y col., 1968), (Li y Rees, 1988)

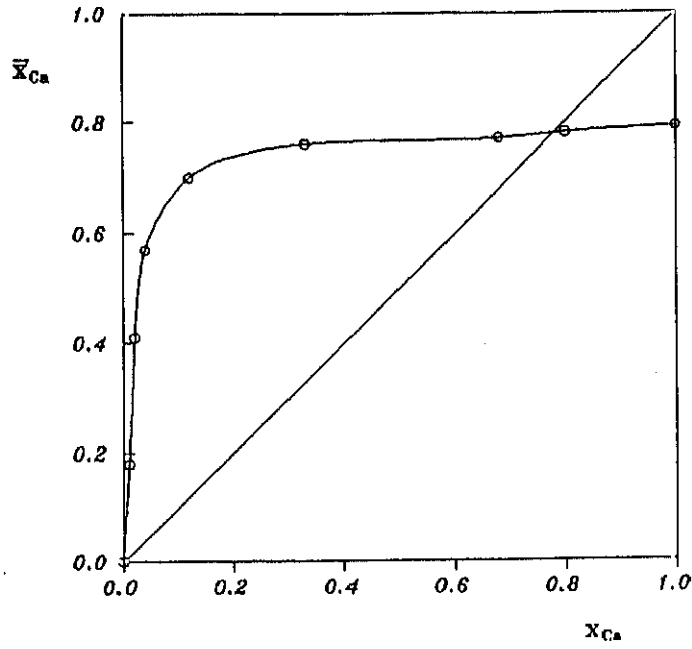


Figura 2.5

Isoterma de equilibrio del sistema binario Na^+/Ca^{2+} : $T=338^{\circ}K$ y $C_T=0,01$ N

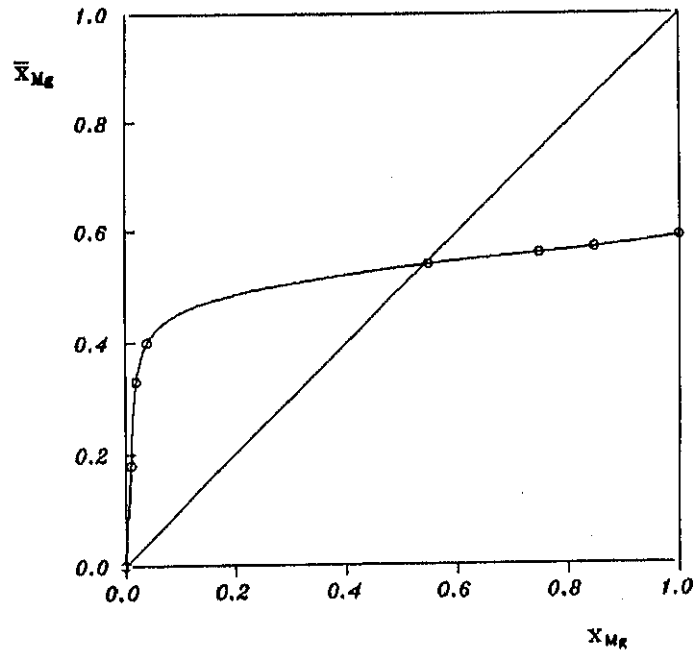


Figura 2.6

Isoterma de equilibrio del sistema binario Na^+/Mg^{2+} : $T=338^{\circ}K$ y $C_T=0,01$ N

zeolitas de baja relación Si/Al (zeolitas A, X e Y de sodio) y en autoclaves a temperaturas de hasta 200°C, en el caso de las zeolitas de elevada relación Si/Al (zeolitas tipo ZSM, silicalita, etc.) (Milton, 1959), (Deane, 1983) y (Blanes, 1985).

Para la síntesis hidrotérmica de zeolitas a baja temperatura deben cumplirse las siguientes condiciones (Breck, 1968):

- Geles de partida (alumino-silicato hidratado) muy reactivos, por lo que éstos deben formarse a partir de compuestos recién precipitados o sólidos amorfos.
- pH del medio de reacción muy elevado, lo que se consigue adicionando una base fuerte como el hidróxido sódico.
- Grado de sobresaturación elevado, a fin de favorecer la nucleación.

Para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, la facilidad de formación de una determinada zeolita de sodio depende fundamentalmente de la composición del gel inicial (relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$), de la temperatura y de la naturaleza de los reaccionantes empleados.

Estas variables se pueden clasificar en dos grupos según sean fundamentalmente cinéticas y específicas (Kostinko, 1982):

Variables cinéticas.

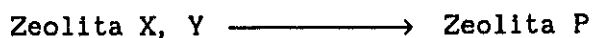
- Temperatura
- Naturaleza de los reaccionantes
- Forma de mezclado de los reaccionantes

Variables específicas.

- Relaciones molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Las primeras establecen el tiempo mínimo de cristalización necesario para la formulación de cada una de las zeolitas de sodio. Las segundas una vez fijadas las primeras, determinan el tipo de zeolita formado influyendo también sobre el tiempo de cristalización.

La formación de zeolitas transcurre, desde un punto de vista termodinámico, como un equilibrio metaestable ya que éstas son fases metaestables, que se transforman en otras más estables en contacto prolongado con las aguas madres:



A pesar de ello, se utilizan diagramas de fases similares a los de equilibrio para relacionar la composición del gel de partida con la de la fase zeolítica obtenida (Breck, 1968), (Barrer, 1969) y (Kostinko, 1982). Los más utilizados son los diagramas triangulares que representan secciones transversales de un tetraedro. Cada uno para un contenido de agua constante (Breck, 1968) y (Kostinko, 1982), y los diagramas rectangulares en los que se representa la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ frente a la razón $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Barrer, 1969) y (Kostinko, 1982).

En las figuras 2.7 y 2.8 se representan tres diagramas triangulares y tres rectangulares respectivamente, para diferentes contenidos de agua, en los que se expresa la composición en fracciones molares. Se puede apreciar la influencia de las variables específicas citadas, que permiten sintetizar al menos seis zeolitas diferentes: A, X, P, S, Y e Hidroxisodalita (Barrer, 1969) y (Kostinko, 1982); aunque como puede observarse las zonas correspondientes a cada tipo de zeolita nunca se superponen, experimentalmente se ha demostrado que se pueden obtener en determinadas condiciones fases cristalinas constituidas por uno o más tipos de zeolitas, a partir de un mismo gel (Kostinko, 1982).

En la tabla 2.7 se resumen los reaccionantes puros fuentes de Na_2O , Al_2O_3 y SiO_2 más utilizados para la formación de geles que conducen a las zeolitas de sodio.

La síntesis de zeolita X de sodio (13X), como ya hemos indicado se realiza generalmente en condiciones hidrotérmicas a temperaturas inferiores a 100°C , a partir de geles aluminosilícicos activos formados por precipitación de disoluciones de aluminato y silicato en medio fuertemente

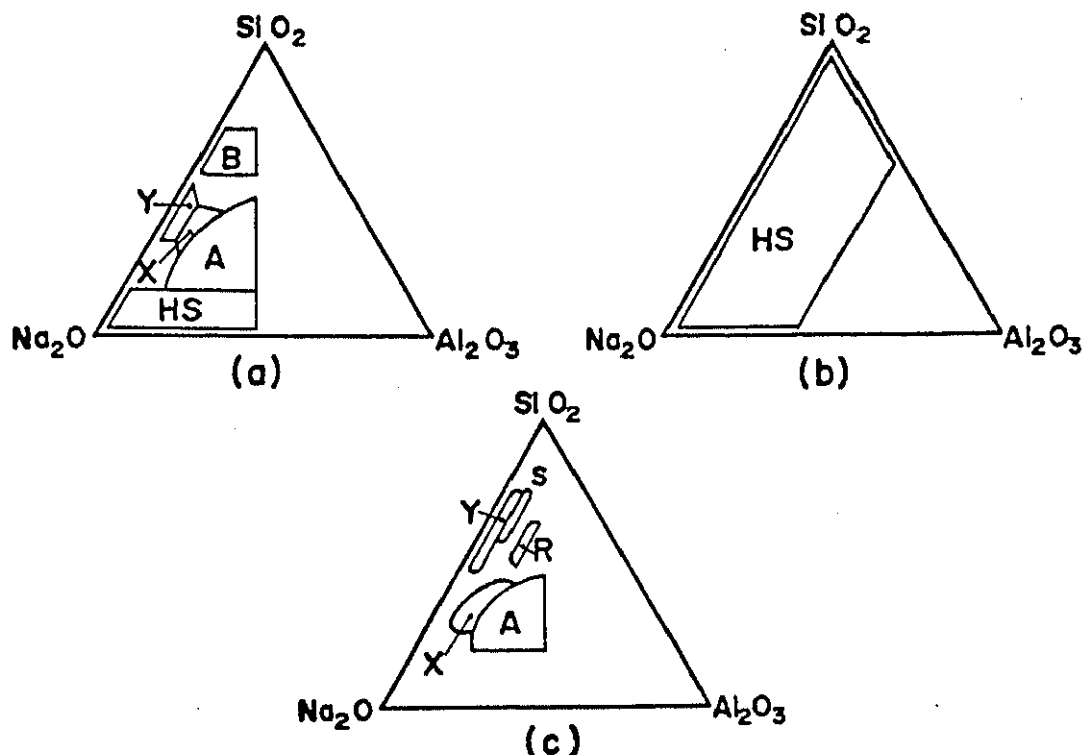


Figura 2.7

Diagramas triangulares para el sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 100°C

- a) Contenido en H_2O 90%-98% ; Fuente de SiO_2 : silicato sódico
- b) Contenido en H_2O 60%-85% ; Fuente de SiO_2 : silicato sódico
- c) Contenido en H_2O 90%-98% ; Fuente de SiO_2 : sílice coloidal

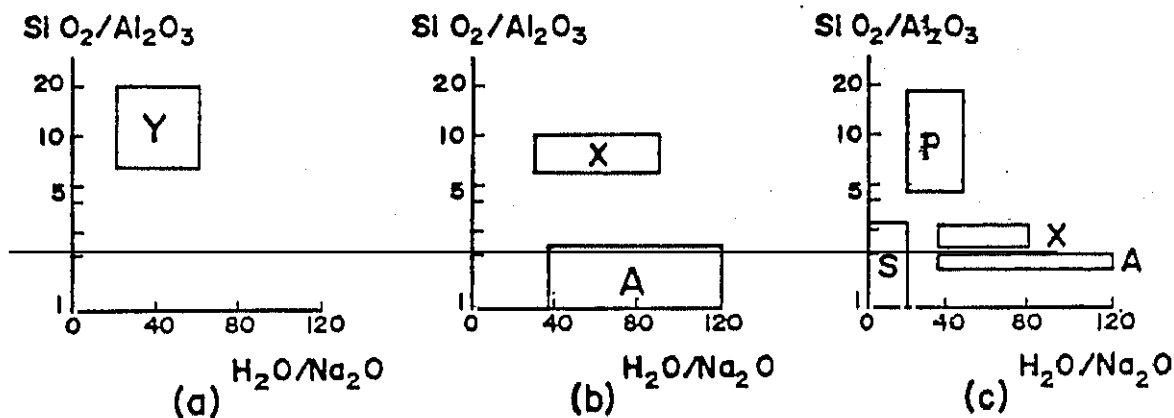


Figura 2.8

Diagramas rectangulares para el sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- a) T: 25°C ; Fuente de SiO_2 : sílice coloidal ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,6-0,8
- b) T: 25°C ; Fuente de SiO_2 : silicato sódico ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,6-1,6
- c) T: 120°C ; Fuente de SiO_2 : silicato sódico ; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,6-1,3
(zeolita P); 1,2-1,5 (zeolita X); 1-2 (zeolita A)

TABLA 2.7

Fuentes de Na_2O , Al_2O_3 y SiO_2 más habituales empleadas en la obtención de zeolitas de sodio (Breck, 1968)

<i>Fuente de Na_2O</i>	Hidróxido sódico
<i>Fuente de Al_2O_3</i>	Aluminato sódico (NaAlO_2) Alúmina trihidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
<i>Fuente de SiO_2</i>	Sílice coloidal Acido silícico Silicato sódico

básico (Breck, 1974). El mayor intervalo de composiciones de los geles de partida para la síntesis de esta zeolita utilizando silicato sódico como fuente de sílice, corresponde a un contenido en agua del gel de 90-98% y tal y como se deduce de la figura 2.7 es el siguiente:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2,9-5,6
- $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 0,86-1,85

Estos intervalos de composición no se pueden generalizar, ya que dependen además del contenido en agua del gel, de la naturaleza de los reaccionantes fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 empleados y principalmente del primero de ellos (Freund, 1976).

Los mecanismos propuestos por diferentes investigadores sobre la formación de estas zeolitas se pueden agrupar en dos grandes grupos. El primero propuesto fundamentalmente por McNicol y col. (1972, 1973) y Polak y Cichocki (1973) que consideran que la nucleación y posterior crecimiento de los cristales tiene lugar en la fase gel (nucleación heterogénea); y el segundo por Culfaz y Snad (1973), Barrer (1982), Roozeboom y col. (1983) y Dutta y Shieh (1986), los cuales proponen un mecanismo que incluye la formación y posterior disolución de un aluminosilicato amorfo, con

transporte de disolución a través de la fase líquida desde el gel hasta la superficie de crecimiento de los cristales. Otros estudios indican que ambos mecanismos son importantes dependiendo fundamentalmente de la fuente de SiO_2 utilizada y de la formación del gel (Derouane y col., 1981) (Gabelica y col., 1983).

La cinética de la cristalización implica dos etapas:

- nucleación o formación de núcleos cristalinos en el medio de reacción debido al fenómeno de la sobresaturación.
- crecimiento o desarrollo de los núcleos previamente formados.

Los núcleos cristalinos se pueden formar a partir de moléculas, átomos o iones, los cuales están hidratados en disoluciones acuosas, y reciben el nombre genérico de unidades cinéticas. Estas unidades se unen formando embriones los cuales tienen una vida media muy corta ya que se rompen para formar unidades cinéticas o crecen hasta un tamaño suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico con la disolución. En este caso el embrión recibe el nombre de núcleo.

La formación de núcleos tiene lugar mediante los distintos mecanismos que se indican en la figura 2.9.

La nucleación homogénea se produce sin intervención de la interfase sólido-líquido, dependiendo principalmente de la sobresaturación del medio de cristalización (Grove, 1962). La nucleación heterogénea se produce en presencia de superficies sólidas ajenas a los cristales formados, tales como agitador, cristizador, etc. y depende de la naturaleza de éstas. Por último, la nucleación secundaria debida a la presencia de los propios cristales del sistema depende principalmente de la concentración de cristales en el medio y de la velocidad de agitación. Esta última es muy importante en los cristales del sistema.

En general, la velocidad de nucleación puede expresarse como el producto de tres factores:

$$V_N = (E_t) (F_1) (F_2)$$

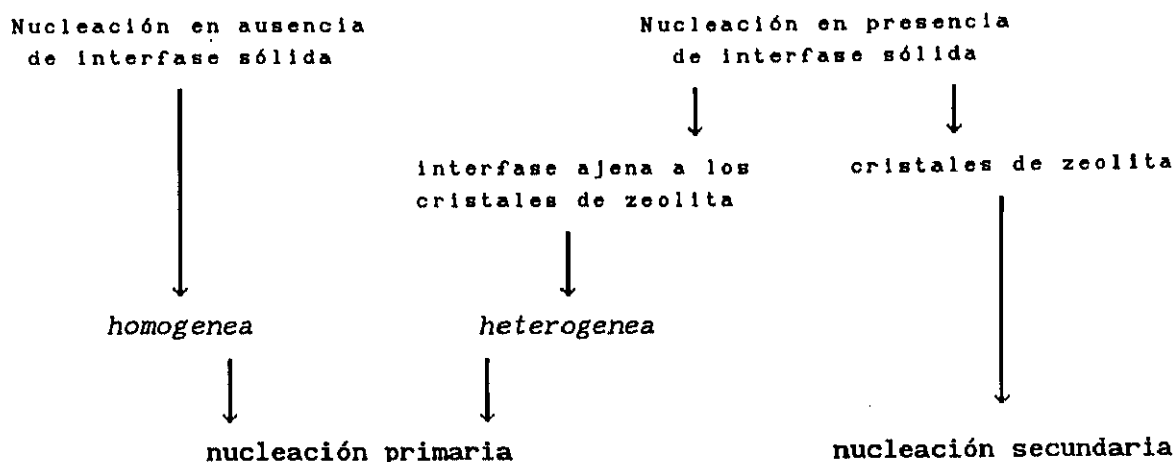


Figura 2.9
Mecanismos de nucleación (Garside, 1985)

siendo:

E_t : energía transferida durante la colisión

F_1 : número de partículas formadas por unidad de energía transferida

F_2 : fracción de partículas supervivientes

Aún no se han establecido relaciones teóricas para F_1 y F_2 , por lo que suelen ser reemplazadas por funciones empíricas de la sobresaturación y/o de la velocidad lineal de crecimiento. Así, se han propuesto diferentes expresiones para la velocidad de nucleación del siguiente tipo (Ottens y col., 1972):

$$V_N = K_{Ns} \epsilon m_c \Delta w^n$$

siendo:

ϵ : número de potencia específico del agitador en relación a una cantidad unitaria de la suspensión

K_{Ns} : constante de la velocidad de nucleación

n : constante relativa al cristalizador

Δw : sobresaturación

m_c : concentración de la suspensión

En algunos procesos de cristalización discontinuos, para controlar la nucleación se añaden cristales de siembra (iniciador), sobre los que tiene lugar el crecimiento. En los procesos continuos esto no suele ser necesario debido a la importancia que en éstos tiene la nucleación secundaria.

El aumento de tamaño de los núcleos cristalinos formados, básicamente transcurre en dos etapas: difusión del soluto desde la disolución hasta los cristales y reacción superficial mediante la cual el soluto se incorpora a la estructura del cristal. En términos generales, la velocidad de crecimiento depende principalmente de la temperatura si la etapa controlante es la reacción superficial y del grado de agitación si controla la transferencia del soluto.

La velocidad de crecimiento de las zeolitas tipo Faujasita ha sido estudiado por numerosos autores llegando a ecuaciones del tipo (Kacirek y Lechert, 1975):

$$V_c = \frac{dx}{dt} = 3 K x^{2/3} \left(\frac{x}{\bar{r}_0^3} \right)^{1/3}$$

siendo:

- x: fracción molar de zeolita tipo Faujasita cristalizada
- K: constante de velocidad
- \bar{r}_0 : radio medio de los cristales

Conocidas las velocidades de las dos etapas de cristalización, y las variables que las afectan, las propiedades de los cristales obtenidos, fundamentalmente su distribución de tamaños de partícula DTP, se pueden controlar variando la razón entre aquéllas (Schwitzer, 1979)

El valor de esta razón es función de las condiciones de cristalización y principalmente de la sobresaturación del medio, es decir, a elevada sobresaturación la velocidad de nucleación es elevada y los cristales resultantes pequeños, mientras que a menor sobresaturación la velocidad de nucleación es pequeña y los cristales grandes.

La síntesis de zeolita 13X es un proceso de cristalización que se

desarrolla a partir de un gel amorfo sólido, el cual se despolimeriza y solubiliza liberando los componentes silicato y aluminato que deben reorganizarse para formar la estructura cristalina de la zeolita, tal y como se representa en la figura 2.10.

En una primera investigación realizada en nuestro Departamento, se estudió la síntesis de zeolita 13X empleando reaccionantes puros y comerciales como fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 (Costa y col., 1980). Esta síntesis se llevó a cabo a partir de geles recién precipitados, utilizando los siguientes reaccionantes:

Fuentes de SiO_2 :

- Metasilicato sódico pentahidrato ($\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Silicato sódico neutro (27% SiO_2 , 8% Na_2O)
- Metasilicato sódico "Meta S" comercial ($\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Silicato sódico "Sn" comercial ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,5$)
- Metasilicato sódico "Meta 9" comercial ($\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- Metacaolín

Fuentes de Al_2O_3 :

- Aluminato sódico (AlO_2Na)

Fuentes de Na_2O :

- Hidróxido sódico comercial

Del estudio realizado se pudo llegar a las siguientes conclusiones sobre la influencia de las distintas variables en los intervalos investigados:

- La reactividad del gel inicial depende fundamentalmente de la naturaleza del reaccionante fuente de SiO_2 , alcanzándose los mejores resultados con los silicatos sódicos pentahidrato y neutro puros.
- Con un periodo de envejecimiento adecuado es posible alcanzar mayores conversiones en zeolita X si aparecen otras fases en competencia (zeolita P cúbica o tetragonal).
- El grado de agitación no ejerce ninguna influencia sobre la formación de zeolita X, en el intervalo estudiado.

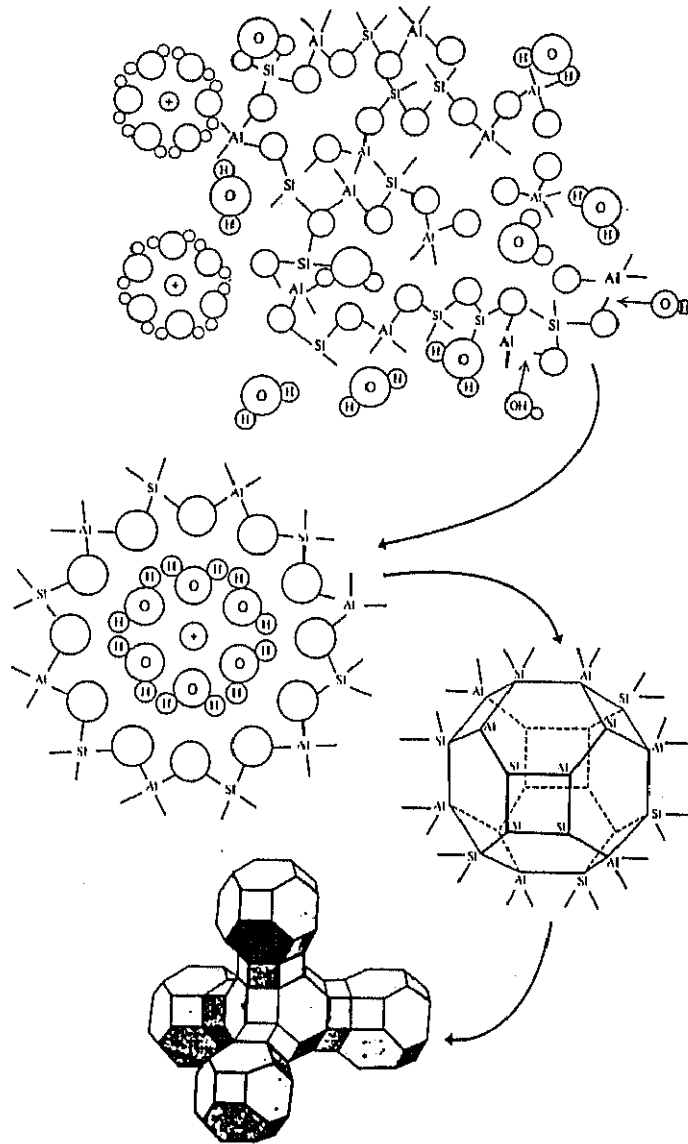


Figura 2.10

Esquema de la formación de un núcleo cristalino de zeolita 13X

- Con un aumento de la temperatura y de la concentración de NaOH disminuye el periodo de nucleación, aumentando la velocidad de formación de zeolita.

Para la síntesis de zeolitas también se pueden utilizar como fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 materias primas naturales con estructura y composición adecuadas (Breck, 1974). La mayoría de las investigaciones realizadas en este sentido debido a su importancia económica se encuentran protegidas bajo patentes, algunas de las cuales han dejado ya de estar en vigor.

En la actualidad debido al enorme crecimiento del consumo de zeolitas para su uso en la formulación de detergentes, esta posibilidad ha despertado un inusitado interés. Por este motivo en nuestro Departamento se consideró oportuno realizar un estudio sobre síntesis de zeolita 4A para su uso en detergentes a partir de materias primas naturales, de producción nacional (Costa y col., 1985). Del estudio realizado se pudo llegar a los siguientes conclusiones:

- Las materias primas naturales nacionales más adecuadas para la síntesis de zeolita 4A son caolines producidos por tres de las compañías caolíneras más relevantes dentro del ámbito nacional.
- Las zeolitas obtenidas con los caolines cumplen las especificaciones exigidas para su utilización en la formulación de detergentes: grado de cristalinidad, capacidad de cambio, distribución del tamaño de partícula y grado de blancura.
- La reutilización de las aguas madres obtenidas en la síntesis de la zeolita con los caolines es imprescindible para la viabilidad económica de la fabricación.
- Los resultados obtenidos en el laboratorio con los caolines son válidos para planta piloto utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación / volumen de reacción.
- El precio de la zeolita 4A obtenida por el procedimiento de síntesis propuesto en esta investigación es competitivo con el de los polifosfatos.

Los procesos industriales de síntesis de las zeolitas se pueden

clasificar en dos grandes grupos, dependiendo de cuales sean las fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 utilizadas como materia prima (Barrer, 1969):

- *Procesos hidrogélicos:* a partir de geles aluminosilícicos muy reactivos.
- *Procesos de conversión de arcillas:* a partir de minerales arcillosos principalmente caolines, ya sean en polvo o aglomerados en pastillas.

En la tabla 2.8 se relacionan los reaccionantes habituales, así como los distintos métodos empleados en los dos procesos de fabricación mencionados. En las figuras 2.11 y 2.12 se esquematizan los diagramas de flujo de estos dos procesos de fabricación (Breck, 1974). Se puede observar que ambos procesos se diferencian en el distinto acondicionamiento de las materias primas utilizadas y en que las condiciones óptimas de operación de cada etapa pueden no ser coincidentes.

Actualmente se están realizando intensos esfuerzos en la puesta a punto de procesos para la producción en continuo de zeolitas, concretamente de zeolita 4A a partir de materias primas comerciales (Christophliemk, 1988).

En este caso es indispensable realizar la precipitación y la cristalización del gel en reactores diferentes y tener en cuenta al calcular el volumen requerido en cada etapa que la cristalización tiene una duración superior al doble de los procesos de precipitación y envejecimiento juntos. En el reactor de precipitación son necesarias elevadas velocidades de agitación para homogeneizar el gel mientras que durante la cristalización la velocidad de agitación es baja y tiene como fin impedir la sedimentación.

En el proceso continuo pueden surgir problemas principalmente en la etapa de precipitación debido a la formación de hidrogeles que contienen aglomerados de partículas de elevado diametro. Este problema ha sido eliminado en el proceso de fabricación de zeolita 4A diseñado por la multinacional Henkel, dividiendo la fuente de sílice en varias corrientes parciales, las cuales son añadidas a la fuente de alúmina a lo largo del reactor de precipitación, tal como se indica en la figura 2.13 (Christophliemk, 1988).

TABLA 2.8
Reaccionantes utilizados en la fabricación de zeolitas

Procesos	Método	Reaccionantes
<i>Hidrogélicos</i>	Geles homogéneos	Silicato sódico Aluminato sódico Hidróxidos alcalinos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Geles heterogéneos	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Aluminato sódico Sílice gel Sílice amorfa sólida Silicato sódico Hidróxidos alcalinos
	Geles preformados	Aluminato sódico Sílice amorfa Silicato sódico
<i>Conversión de arcillas</i>	Polvo de alta pureza	Hidróxidos alcalinos Metacaolín Silicato sódico Allophane
	Cristalización "in situ" para aglomerados de alta pureza	Metacaolín Hidróxidos alcalinos Silicato sódico Tierras diatomeas

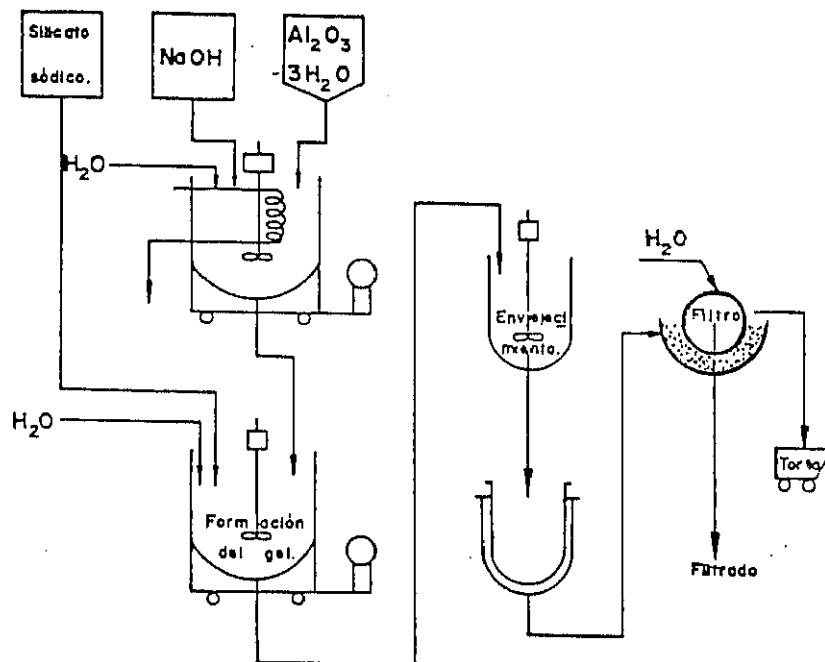


Figura 2.11

Proceso hidrogel para fabricación de zeolitas

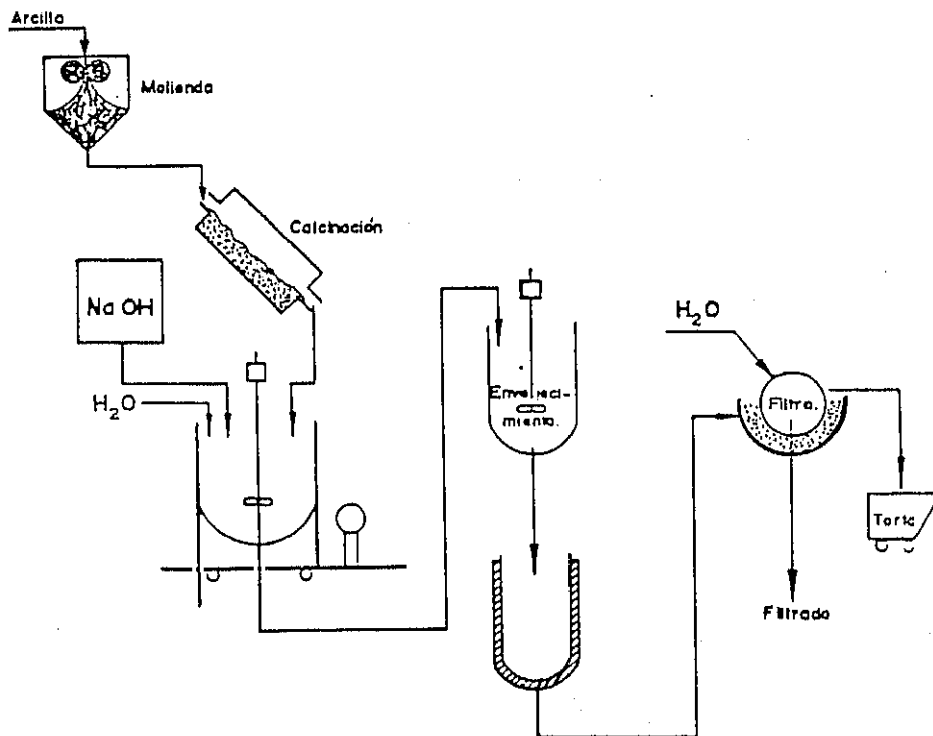


Figura 2.12

Proceso de conversión de arcillas para fabricación de zeolitas

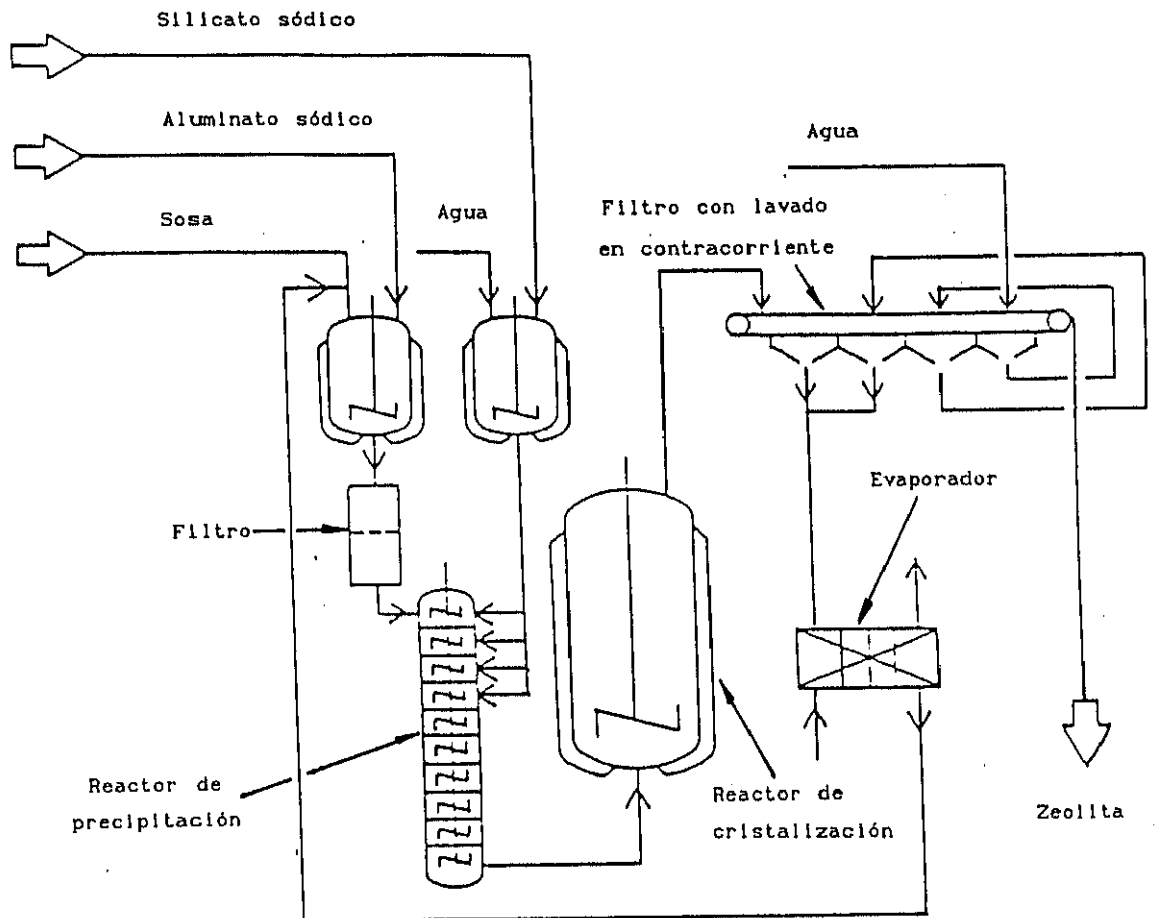


Figura 2.13

Proceso en continuo para la fabricación de zeolitas

2.2. LAS ZEOLITAS COMO CONSTITUYENTES DE LOS DETERGENTES

2.2.1. GENERALIDADES

Desde los años setenta las críticas al uso de fosfatos en la formulación de detergentes, a pesar de sus excelentes propiedades de lavado, han ido en aumento debido a motivos ecológicos derivados de la eutrofización de las aguas. En Norte América, Japón y numerosos países de Europa Occidental existen o se encuentran en fase de elaboración leyes y acuerdos voluntarios para la reducción o total eliminación de los fosfatos en los detergentes de lavado. (Kurzendörfer y col., 1987). La selección de un sustituto total o parcial de los fosfatos en los detergentes no se debe realizar solo en función de criterios ecológicos y tóxicos, sino también de consideraciones prácticas de uso y resultados de lavado así como de su viabilidad económica (Christophliemk, 1988).

La función fundamental del tripolifosfato sódico $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, (TPF), utilizado tradicionalmente en la formulación de detergentes es reducir la dureza del agua, eliminando los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , por formación de un complejo con estos cationes. Su eliminación evita por una parte la separación de los tensoactivos de la disolución de lavado como sales insolubles de calcio y magnesio, y por otra parte la formación de depósitos de sales sobre las prendas y equipo de lavado (Burriesci y col., 1983) (Nagaraajan y Paine, 1984).

Los principales requisitos exigibles a los posibles sustitutos del TPF son los siguientes (Christophliemk, 1988):

Capacidad de intercambio iónico.

- Ablandamiento del agua.
- Separación de los iones alcalinos de los tejidos.
- Eliminación de iones alcalinos de la suciedad.

Efectos de lavado primarios.

- Efectos detergentes específicos respecto a pigmentos y grasas.

- Influencia favorable sobre las propiedades de los tensoactivos.
- Dispersión de suciedad en el líquido de lavado.
- Influencia favorable en la formación de espuma.

Propiedades secundarias.

- Evitar la redeposición de suciedad.
- Inhibición de las incrustaciones en los tejidos y equipos de lavado

Reacciones no específicas.

- Reacción alcalina y efectos electrolíticos

Propiedades técnicas.

- Estabilidad química.
- No higroscópico.
- Sin color ni olor.
- Compatibilidad con otros componentes de los detergentes.
- Estabilidad en el almacenaje.

No tóxico para el hombre, animales ni organismos acuáticos.

Comportamiento ambiental.

- Eliminación por adsorción, biodegradación o por otros mecanismos.
- Sin influencia sobre sistemas biológicos.
- Sin acumulación incontrolada.
- Sin interacción negativa con otras sustancias.
- Sin eutrofización ni efectos negativos sobre la calidad del agua.

Viabilidad económica.

Dentro de los posibles sustitutos del TPF podemos distinguir dos grupos: por un lado los compuestos solubles en agua como el ácido nitriloacético (NTA), carbonato sódico (soda), ácido etilediaminotetraacé-

tico (EDTA) y otros agentes acomplejantes así como los policarboxilatos y por otro los compuestos dispersables en agua como las zeolitas. Algunos de estos sustitutos presentan ciertos inconvenientes tales como la gran toxicidad del ácido nitriloacético (NTA), la formación de depósitos de sales con el carbonato sódico, y el elevado coste, bajo poder secuestrante y baja eficacia a altas temperaturas en el caso de los citratos (Paladini, 1990). Desde los años setenta se considera que las zeolitas son los sustituyentes de los fosfatos que mejor cumplen los requisitos exigibles para este fin, poseyendo unas propiedades de lavado muy características por ser compuestos insolubles en agua. Así, por ejemplo, las zeolitas evitan la transferencia o redeposición de ciertos pigmentos sobre los tejidos y la redeposición de algunos tipos de suciedad sobre las fibras por heterocoagulación de pigmentos de la suciedad no contribuyendo por tanto a la coloración de los tejidos (Greek y Layman, 1989) (Schwuger y Liphard, 1989).

Sin embargo las zeolitas no contribuyen de igual manera que el TPF en los efectos primarios de lavado, principalmente en la propiedad de dispersar la suciedad, produciéndose por tanto un mayor número de incrustaciones en los tejidos y en los equipos de lavado. Teniendo en cuenta este inconveniente en un principio solo se consideró oportuno la sustitución parcial del TPF por zeolitas, siendo la combinación más adecuada 20% del total del detergente de zeolita y 20% de TPF que es la que produce un menor número de incrustaciones como se muestra en la figura 2.14. (Burriesci y col., 1983).

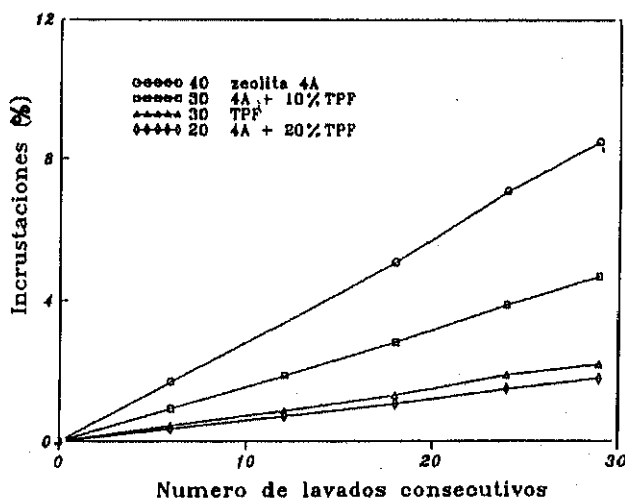


Figura 2.14

Incrustaciones producidas por detergentes incluyendo en su formulación zeolita 4A y/o TPF (Burriesci y col., 1983)

Actualmente se ha modificado la composición de los detergentes combinando con las zeolitas ciertos acomplejantes que permitan formular nuevos detergentes totalmente exentos de fosfatos y de la misma calidad de los basados total o parcialmente en el TPF. El poder detergente se puede mejorar incrementando la cantidad de tensoactivos ó usando tensoactivos más funcionales (mayor porcentaje de tensoactivos etoxilados) (Paladini, 1990). Estos agentes acomplejantes son principalmente: citrato, nitriloacetato sódico (utilizado en Canada y Suiza), fosfonatos y policarboxilatos (utilizados principalmente en la República Federal de Alemania). Cuando estos compuestos se combinan con zeolitas formando sistemas binarios, ternarios o cuaternarios se obtienen excelentes propiedades de lavado. La composición de los actuales detergentes de lavado en polvo se indica en la tabla 2.9 (Greek y Layman, 1989).

Estos agentes suelen ser añadidos en cantidades menores de las estequiométricas favoreciendo la eliminación de la dureza del agua así como la disolución o prevención de la formación de compuestos cristalinos escasamente solubles, mediante dos mecanismos denominados "Efecto umbral" y "Efecto portador". En la tabla 2.10 se indica el efecto realizado por cada agente (Kurzendörfer y col., 1987).

Efecto umbral.

El efecto umbral se define como un retraso de la formación de precipitados por adición de cantidades no estequiométricas de sustancias adecuadas. Los precipitados, principalmente de CaCO_3 , pueden originarse como indica la tabla 2.11 por reacción del Ca^{2+} ó Mg^{2+} del agua con componentes del detergente tales como tensoactivos aniónicos, soda, fosfatos, etc; así como a partir de los aniones bicarbonato del agua por una reacción alcalina con el detergente en las aguas de lavado (Schwuger y Liphard, 1989).

Estos precipitados se depositan sobre los tejidos y causan la coagulación de partículas de suciedad. La "función umbral" de algunos aditivos es estabilizar el carbonato cálcico en un estado amorfo, coloidal e inhibir la agregación y el crecimiento de cristales de calcita durante el proceso de lavado.

TABLA 2.9

Composición de los detergentes de lavado (Greek y Layman, 1989).

Componente		Composición (%)					
		U.S.A.		Europa		Japón	
		CON FOSFATOS	SIN FOSFATOS	CON FOSFATOS	SIN FOSFATOS	CON FOSFATOS	SIN FOSFATOS
<i>Tensoactivos aniónicos</i>	Sulfonato de alquilbenceno	0-15%	0-20%	5-10%	5-10%	5-15%	5-15%
	Sulfatos de ácidos grasos	-	-	1-3	-	0-10	0-10
	Sulfonatos de α -olefinas	-	-	-	-	0-15	0-15
<i>Tensoactivos no iónicos</i>	Eteres de alquil polietilenglicol	0-17	0-17	3-11	3-6	0-2	0-2
<i>Reguladores de espumas</i>	Jabones, aceite de silicona, parafinas	0- 1.0	0-0,6	0,1-3,5	0,1-3,5	1-3	1-3
<i>Agentes ablandadores</i>	Tripolifosfato sódico	23-55	-	20-40	-	10-20	-
<i>Alcalinizantes</i>	Carbonato sódico	3-22	10-35	0-15	5-10	5-20	5-20
<i>Intercambiadores iónicos</i>	Zeolita 4A, ácidos poliacrillicos	-	0-45	2-20	20-30	0-2	10-20
<i>Agentes acomplejantes</i>	Citrato sódico, nitriloacetato sódico	-	-	0-4	0-4	-	-
<i>Blanqueantes químicos</i>	Perborato sódico	0-5	0-5	10-25	20-25	0-5	0-5
<i>Activadores de la blancura</i>	Tetraacetiletilendiamina	-	-	0-5	0-2	-	-
<i>Estabilizadores de la blancura</i>	Etilendiaminatetraacetato	-	-	0,2-0,5	0,2-0,5	-	-
<i>Agentes antiredeposición</i>	Eteres de celulosa	0- 0,5	0-0,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0-2	0-2
<i>Enzimas</i>	Proteasas, amilasas	0- 2,5	0-2,5	0,3-0,8	0,3-0,8	0-0,5	0-0,5
<i>Blanqueantes ópticos</i>	Derivados del estilbena	0,1- 0,2	0,1-0,2	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,8	0,1-0,8
<i>Agentes anticorrosión</i>	Silicato sódico	1-10	0-25	2-6	2-6	5-15	5-15
<i>Perfumes</i>	
<i>Carga</i>	Sulfato sódico	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance

TABLA 2.10
Función de los agentes acomplejantes

Agente	Función cuando se combina con zeolita
Fosfonato	<i>Efecto Umbral</i>
Policarboxilato	<i>Efecto Umbral</i>
Citrato	<i>Efecto Portador</i>
NTA	<i>Efecto Portador</i>

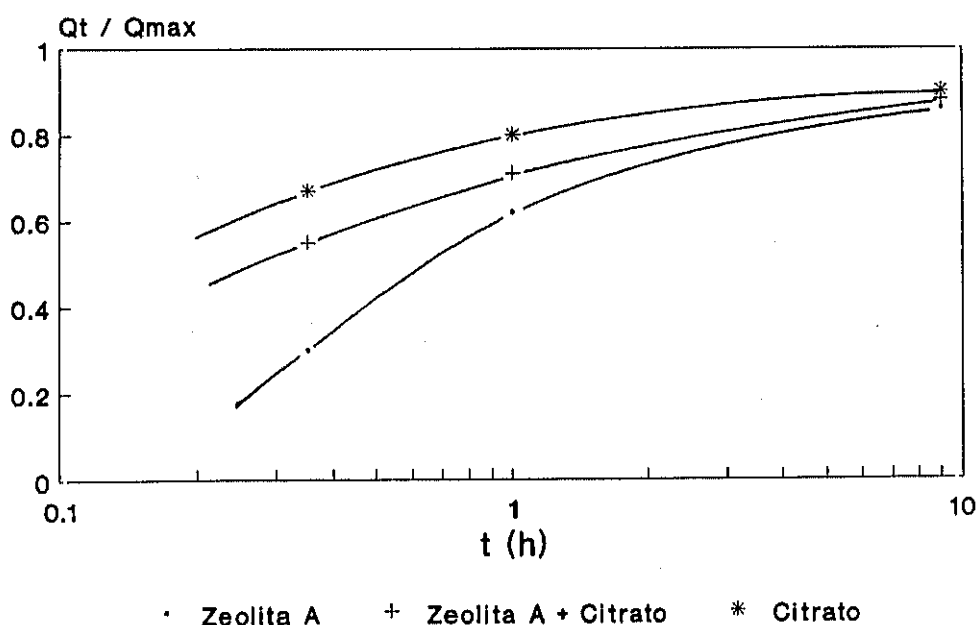
TABLA 2.11
Posibles productores de precipitados

Sustancias del agua	Componentes del detergente
Ca^{2+} , Mg^{2+} HCO_3^-	Carbonato sódico Tensioactivos aniónicos Jabón Fosfatos

Las sustancias utilizadas con más frecuencia para este fin son el hidroxietano-1,1-ácido difosfónico (HEDP), el etilendiaminotetrakis (EDMP) y un policarboxilato compuesto por sales sódicas del copolímero ácido maleico - ácido acrílico (AC). Este policarboxilato es el aditivo umbral más utilizado actualmente en detergentes, aunque en las condiciones de lavado europeas (agua relativamente dura y temperaturas de lavado altas) este aditivo es solo válido en combinación con zeolitas, las cuales reducen rápidamente la concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} impidiendo la precipitación del policarboxilato cálcico, dado que la mezcla de policarboxilato cálcico y sódico sí es soluble (Kurzendörfer y col., 1987).

Efecto portador.

El efecto producido por la adición de pequeñas cantidades de "sustancias portadoras" consiste en acelerar la disolución de precipitados llevado a cabo por la zeolita al eliminar los iones Ca^{2+} que se encuentran formando puentes de unión entre partículas de suciedad y entre éstas y los tejidos. Por tanto, al eliminar los iones Ca^{2+} de los precipitados se favorece el proceso de lavado por romperse la estructura de la suciedad. La disolución de los precipitados que contienen Ca^{2+} ocurre después de la completa eliminación de los iones Ca^{2+} del agua. En la figura 2.15 (Kurzendörfer y col., 1987) se observa que la disolución de CaCO_3 se realiza mucho más rápidamente en presencia de citrato sódico junto a la zeolita, esto es debido a las propiedades de los agentes acomplejantes de ser adsorbidos específicamente sobre precipitados que contienen calcio y ser desorbidos como complejos cálcicos. En la figura 2.16 se esquematiza el efecto producido por estas sustancias portadoras (Kurzendörfer y col., 1987).



Q_t = Cantidad disuelta a un tiempo t Q_{\max} = Cantidad disuelta después de 15h

Figura 2.15
Disolución de CaCO_3 en presencia de zeolita y citrato
(Kurzendörfer y col., 1987)

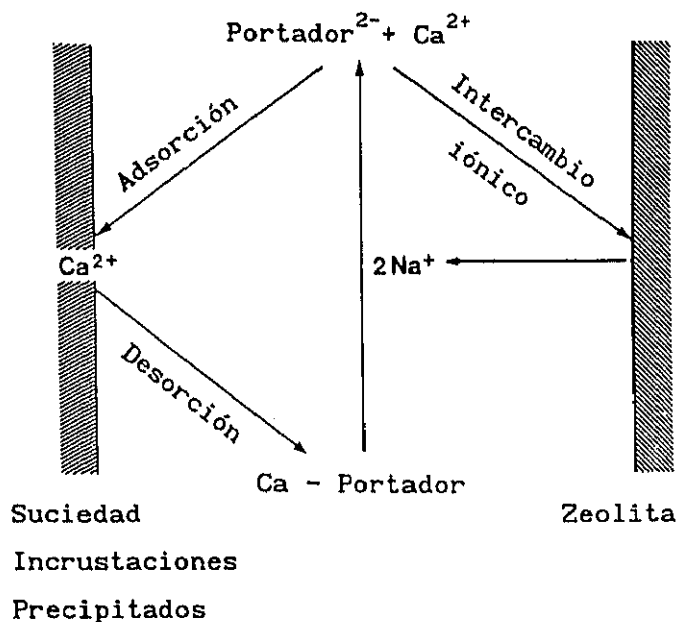


Figura 2.16

Esquema del efecto portador (Kurzendörfer y col., 1987)

Aunque sería atractivo por su bajo coste el uso de zeolitas naturales, éstas no son utilizadas dado que suelen estar fuertemente coloreadas, y tienen elevados contenidos en iones metálicos con propiedades Redox, principalmente de Fe^{3+} , que catalizan la descomposición del perborato sódico, agente blanqueante empleado en la formulación de detergentes (Burriesci y col., 1983).

La selección de las zeolitas sintéticas como alternativa a la eliminación de TPF de los detergentes, ha motivado un enorme crecimiento en la producción mundial de éstas en los últimos años, como muestra la figura 2.17. En 1983 Henkel introdujo en los mercados de la República Federal de Alemania y Suiza detergentes sin fosfatos, los cuales han experimentado un notable crecimiento en sus ventas como muestra la figura 2.18. Paralelamente, la producción de tripolifosfato sódico ha disminuido drásticamente en la República Federal de Alemania. En la figura 2.19 se muestra la evolución en el consumo de fosfatos y zeolitas así como de otros posibles aditivos de los detergentes en Alemania Federal. El consumo anual de fosfatos por persona ha bajado en este país de 4,6 kg en 1975 a 2,6 en 1986 y 1,3 en 1987 (Companies & Markets, 1988).

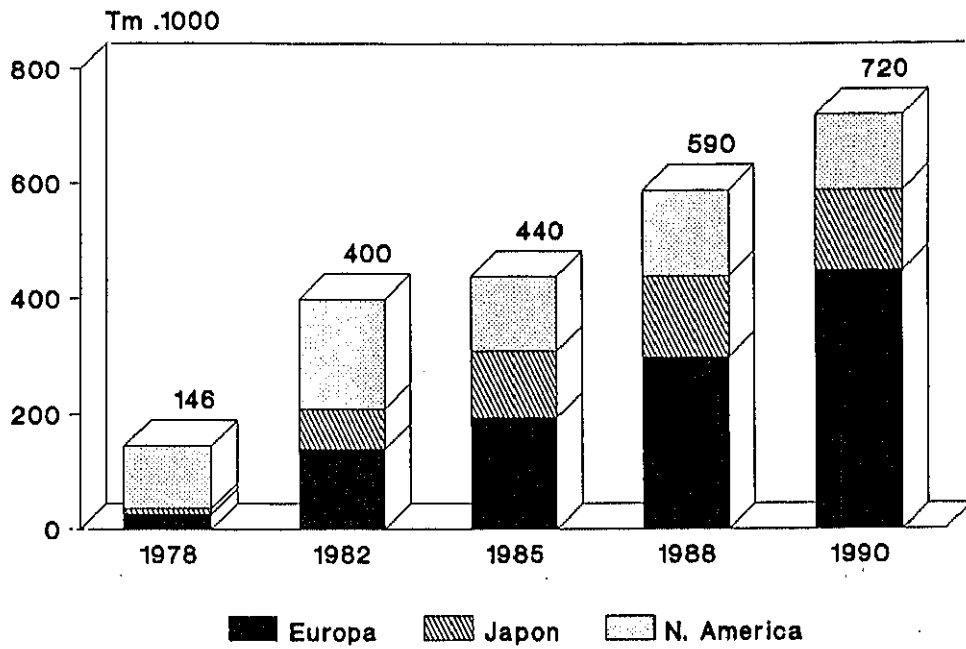


Figura 2.17
Producción mundial de zeolitas (Companies & Markets, 1988)

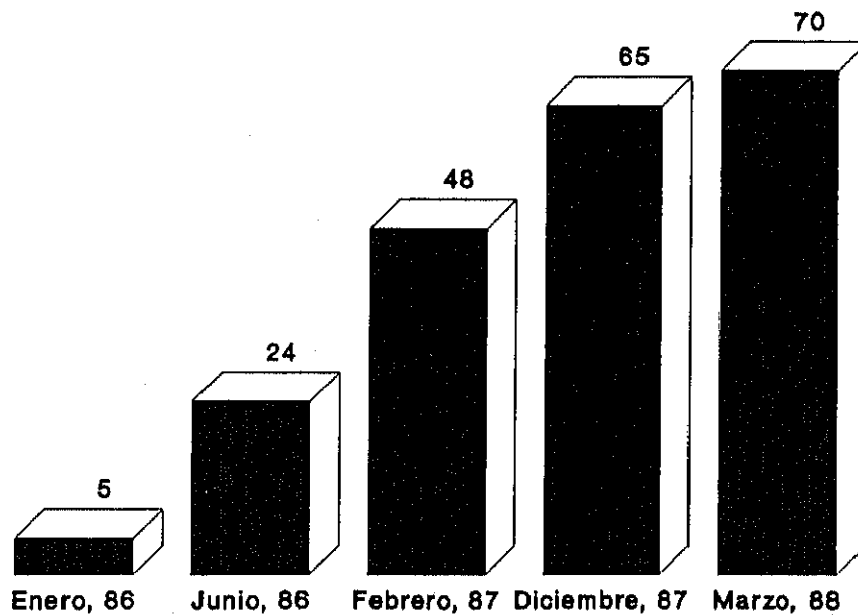


Figura 2.18
Ventas de detergentes sin fosfatos en la R.F.A. (Companies & Markets, 1988)

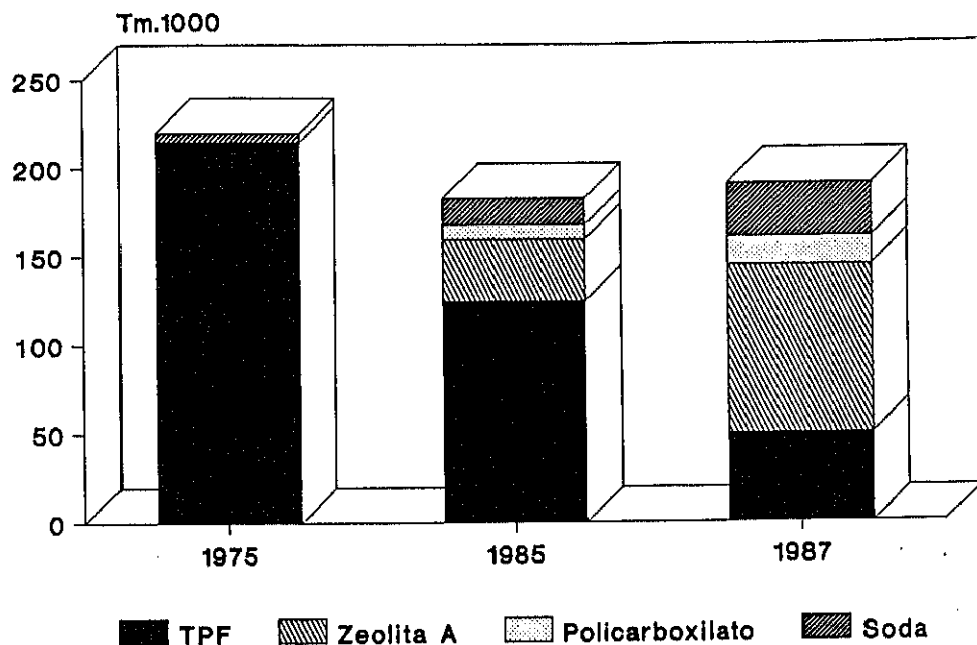


Figura 2.19

Evolución del consumo de aditivos para detergentes en la R.F.A.
(Companies & Markets, 1988)

En la figura 2.20 se muestra la evolución mundial de la demanda de fosfatos, observándose un primer descenso a partir de 1974 a raíz de la producción a gran escala de detergentes con zeolitas principalmente en U.S.A.. Otro descenso apreciable, se produce a partir de 1986 hasta nuestros días provocado por la entrada en vigor de leyes y acuerdos voluntarios restrictivos, fundamentalmente en Europa Occidental y algunos estados de U.S.A. (Greek y Layman, 1989).

Como ya hemos indicado la función fundamental de las zeolitas en los detergentes es la reducción de la dureza del agua, eliminando los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Los estudios realizados sobre el intercambio iónico de la zeolita 4A con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , han puesto de manifiesto que esta zeolita es muy efectiva en la captación de estos iones en disolución y sensiblemente menor para el ión Mg^{2+} que para el Ca^{2+} , siendo esta diferencia mucho más acusada

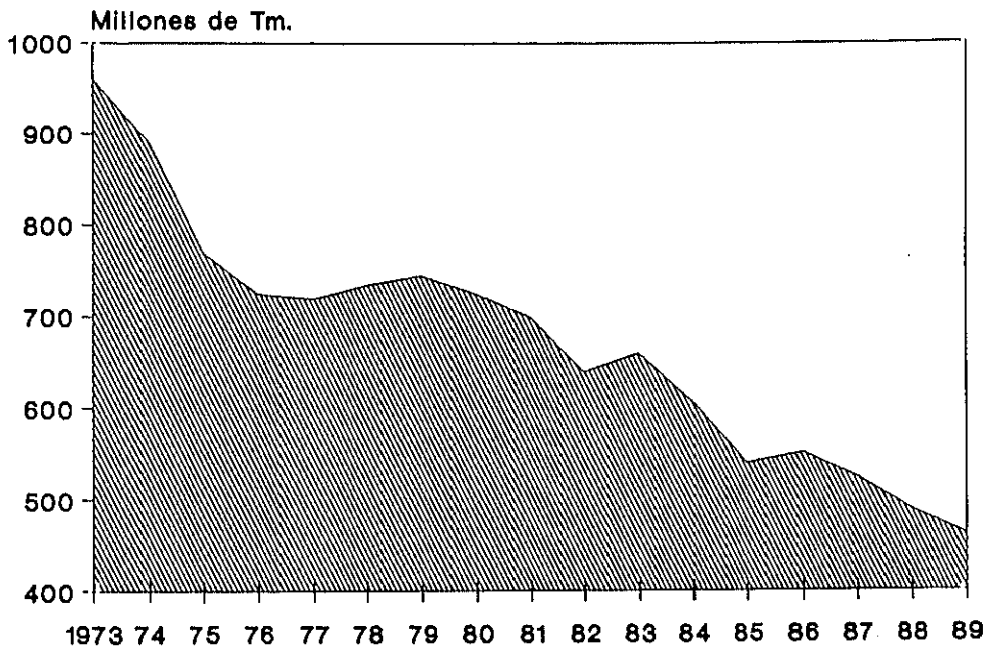
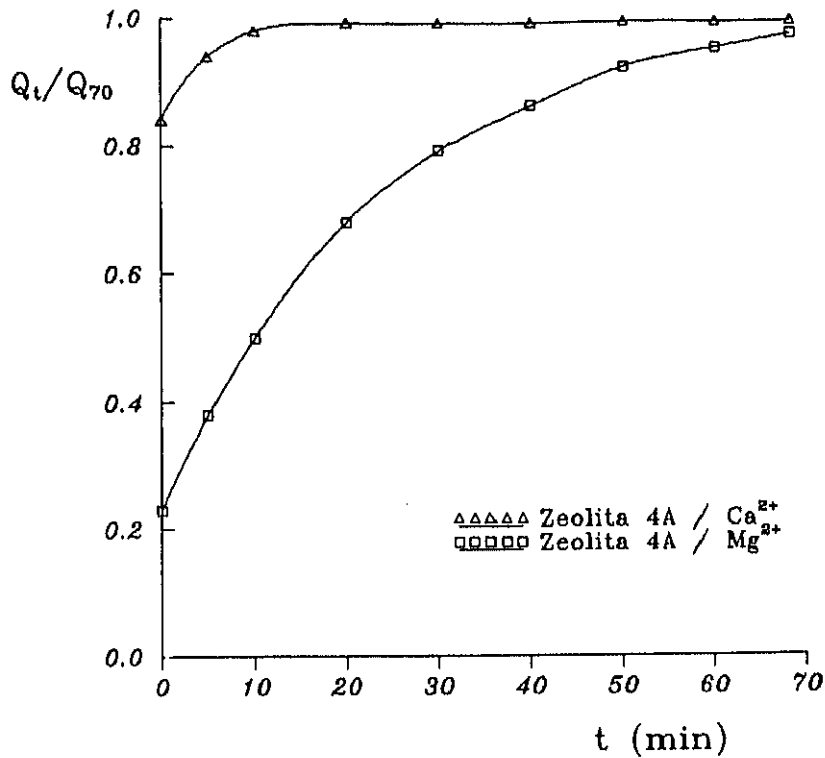


Figura 2.20

Evolución mundial de la demanda de fosfatos. (Layman, 1984) (Greek, 1990)

a temperaturas bajas. Este hecho se puede comprobar en la figura 2.21, en la que se presenta el grado de intercambio de la zeolita 4A con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (Schwuger y Liphard, 1989) (Burzio y Pasetti, 1983). Estas diferencias tan significativas se explican comparando el tamaño de poro de la zeolita 4A con los radios de los iones hidratados. Así, se comprueba que el ión hidratado del magnesio es más grande y más estable que el del calcio, lo que hace que este penetre con menor dificultad a través de los poros de la zeolita (Burriesci y col., 1983).

Por tanto, puesto que la zeolita 4A no está totalmente indicada para captar iones Mg^{2+} y a pesar de que la concentración de estos iones en las aguas duras es bastante menor que la del Ca^{2+} y que una cierta concentración residual de iones Mg^{2+} pueden incrementar la detergencia de los tensoactivos iónicos por efectos de contracción, como por ejemplo en la solubilización de aceites y tintas (Schwuger y Liphard, 1989), se están realizando estudios sobre el comportamiento de otras zeolitas que puedan llegar a ser una



Q_t = Cantidad intercambiada a tiempo t
 Q_{70} = Cantidad intercambiada después de 70 min.

Figura 2.21

Intercambio iónico de la zeolita 4A con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+}
 (Schwuger y Liphard, 1989)

alternativa o un complemento importante de la 4A, sobre todo para su utilización en determinadas zonas geográficas donde el contenido de Mg^{2+} en las aguas es elevado.

En estos estudios se ha encontrado que el intercambio de iones Mg^{2+} en la zeolita 13X es notablemente superior al de la zeolita 4A como se demuestra en la figura 2.22 donde se representa el grado de intercambio de las zeolitas 4A y 13X con iones Mg^{2+} en disolución frente al tiempo de intercambio (Burzio y Pasetti, 1983).

Puesto que la zeolita 13X tiene una composición variable, (la relación Si/Al varía entre 1 y 1,5), la mayor capacidad de intercambio corresponde a una relación Si/Al próxima a 1. Estas zeolitas con estructura tipo Faujasita pero composición similar a la zeolita 4A se conocen como zeolitas 13X de bajo contenido en sílice y son objeto de recientes estudios por su posible

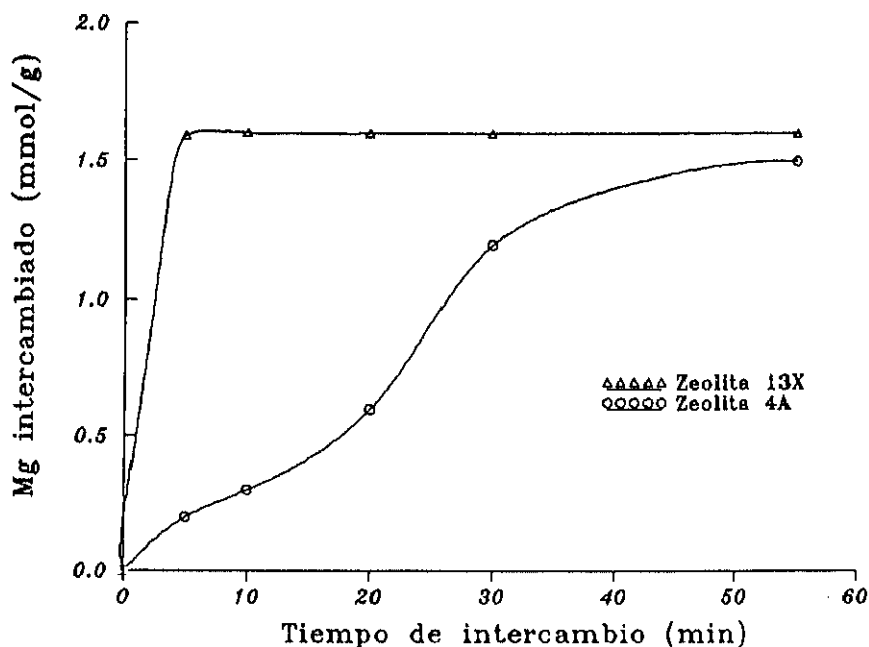


Figura 2.22

Intercambio iónico de las zeolitas 4A y 13X con iones Mg^{2+}
(Burzio y Pasetti, 1983)

utilización en la formulación de detergentes como complemento e incluso sustituto de la zeolita 4A (Tatic y Drzaj, 1985) (Kühl, 1987).

2.2.2. ESPECIFICACIONES EXIGIDAS A LAS ZEOLITAS EN LA FORMULACION DE DETERGENTES.

Las especificaciones que deben cumplir las zeolitas para su uso en la formulación de detergentes son las siguientes (Derleth y Walter, 1977, Endres, 1978, Etlinger y Ferch, 1978 y Gresser, 1982):

Grado de cristalinidad (X_c) y capacidad de cambio (C_I)

Evidentemente, dada la función de ablandador de las zeolitas en los detergentes, su capacidad de cambio deberá ser lo más elevada posible, lo que implica en el caso de la zeolita 4A una elevada pureza (elevado grado

de cristalinidad, x_c) y además una relación Si/Al próxima a uno en el caso de la zeolita 13X. Como ya se ha indicado al aumentar el número de átomos de aluminio en la estructura de la zeolita, aumenta la capacidad de cambio.

La máxima capacidad de cambio de las zeolitas puras ($x_c = 1$) correspondería al intercambio de todos los iones Na^+ de su estructura; en el caso de una zeolita 4A, cuya estructura es $(\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{O}_{36})(\text{SiO}_2)_{12}27\text{H}_2\text{O})$ sería 3,56 mmol Ca^{2+} /g. de zeolita seca. Sin embargo la capacidad real de cambio de esta zeolita comercial, con grado de cristalinidad próximo al 100% es del orden de 2,8 mmol Ca^{2+} /g. de zeolita seca, debido a que todos los iones Na^+ de su estructura no son accesibles.

En el caso de una zeolita 13X pura ($x_c = 1$) la capacidad de cambio depende del contenido de iones aluminio en su estructura. Para una zeolita 13X con la menor relación Si/Al, es decir de estructura $\text{Na}_{96}[(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96})\text{O}_{384}]293\text{H}_2\text{O}$ la capacidad de cambio teórica será igual que la de la zeolita 4A: 3,56 mmol Ca^{2+} ó Mg^{2+} /g. zeolita seca. Sin embargo, la capacidad real de cambio de esta zeolita es también inferior, debido a la existencia de posiciones catiónicas inaccesibles.

Distribución de tamaño de partícula (DTP)

La zeolita debe tener una DTP adecuada debido a que las partículas de tamaño reducido ($< 1\mu\text{m}$), son retenidas por los tejidos durante la operación de lavado y las de mayor tamaño ($> 10\mu\text{m}$) sedimentan en las aguas de lavado.

En la figura 2.23 se representa la DTP correspondiente a una zeolita comercial utilizada en detergentes por Henkel-Degussa, sintetizada a partir de reaccionantes puros. Se puede observar que el intervalo de tamaños de partículas es muy reducido, con un tamaño medio de partícula de $4\mu\text{m}$ y más de un 95% de partículas con tamaño comprendido entre 2 y $8\mu\text{m}$.

Blancura

La blancura de la zeolita debe ser lo más elevada posible, porque si bien la zeolita coloreada no aporta desventajas para su uso en detergentes, el aspecto final de éste pudiera parecer al usuario de calidad inferior.

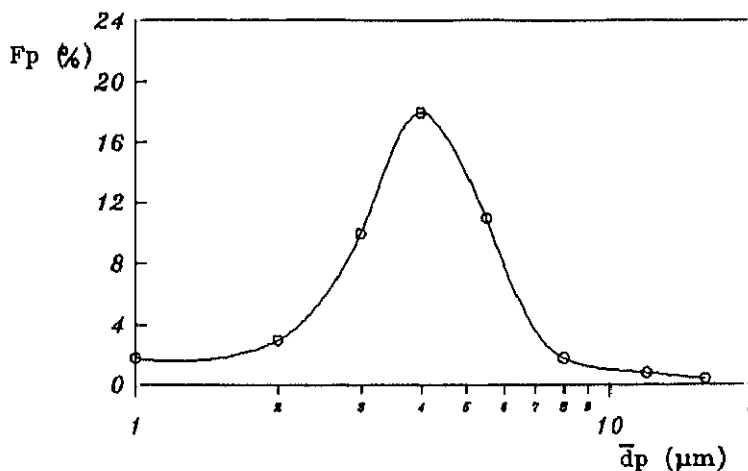


Figura 2.23
DTP de una zeolita comercial

La blancura de la zeolita se refiere habitualmente al Índice de Luminosidad Hunter (L). Si bien no se especifica un valor mínimo para L, es aconsejable que éste sea superior al 90%.

2.2.3. SITUACION ACTUAL DE LA PRODUCCION DE DETERGENTES CON ZEOLITAS.

Al final de los años cincuenta el volumen de ventas de zeolitas en todo el mundo, principalmente para su uso como adsorbente, se aproximaba a 1 millón de dolares, elevándose esta cantidad a 40 millones en 1970 y 250 millones en 1979. En este año se comercializaron cerca de 40.000 Tm de zeolitas sólo para su uso como catalizador especialmente para lechos de craqueo catalítico (FCC). En 1975 el 95% de todas las instalaciones de craqueo funcionaban con zeolita tipo Y. Pero ha sido el uso de zeolitas sintéticas en detergentes y agentes limpiadores, a partir de 1975, lo que ha provocado un espectacular aumento de las capacidades y volúmenes de producción, en particular en los Estados Unidos, República Federal de Alemania y Japón.

La estricta legislación existente en la actualidad en la República Federal de Alemania respecto al uso de fosfatos en los detergentes ha motivado que este país se haya convertido en el mayor productor mundial de zeolitas. Su capacidad ha superado recientemente la de los Estados Unidos, después del cierre de la planta productora de zeolitas más antigua de este

país, perteneciente a la empresa "Georgia Kaolin Co" de 45.000 Tm/año de capacidad. En la tabla 2.12 se muestran los países productores de zeolitas así como la localización y la capacidad de las distintas plantas (Companies & Markets, 1988).

Actualmente, el uso de fosfatos en detergentes está regulado por ley en la República Federal de Alemania, Italia, Suiza, Austria y Noruega, mientras que en Holanda, Suecia y Finlandia se han introducido restricciones voluntarias por parte de los productores de detergentes. En otros países sin legislación sobre el uso de fosfatos ni restricciones voluntarias como es el caso de Dinamarca, Bélgica y España ya se han introducido en el mercado detergentes sin fosfatos. En Japón que cuenta con el mayor número de productores de zeolitas del mundo, el 95% de los detergentes en polvo usados son detergentes sin fosfatos, mientras que en Korea y Taiwan se están comercializando estos detergentes especialmente en zonas urbanas de alta densidad de población (Companies & Markets, 1988).

Concretamente la multinacional alemana Henkel ha comercializado recientemente en nuestro país un detergente sin fosfatos (PERSIL) el cual contiene un nuevo componente denominado SASIL y que realmente es zeolita 4A. Existe también un proyecto para la construcción conjunta por parte de esta empresa y Repsol Química de una planta de fabricación de zeolita 4A para detergentes con una capacidad de 50.000 Tm/año. Por otra parte la empresa española Industrias Químicas del Ebro está estudiando la construcción de una planta de 10.000 Tm/año para la fabricación de zeolitas para detergentes.

Mientras que en Europa Occidental y Japón las capacidades de producción son aprovechadas al máximo, en los Estados Unidos, que posee una capacidad total de 130.000 Tm/año se producen solo de 50.000 a 70.000 Tm cada año. Esto es debido a un descenso del consumo de zeolitas provocado por un aumento en el uso de detergentes líquidos, en los que hasta el momento no se habían utilizado zeolitas por presentar problemas de estabilidad. Sin embargo actualmente Lever ha formulado un detergente líquido en el que no tiene lugar la sedimentación de los cristales de zeolita, los cuales se encuentran dispersos en el líquido sin presentar problemas de estabilidad. Sin embargo estos detergentes líquidos con zeolitas aún no se han comercializado en Europa (Paladini, 1989) (Leonhardt y Sax, 1989).

TABLA 2.12

Producción de zeolitas (Companies & Markets, 1988)

Productores de zeolita	Localización	Capacidad (Tm/año)
<i>Alemania Federal</i>		
Degussa AG	Wesseling	130.000
Henkel KGaA	Düsseldorf	70.000
<i>Italia</i>		
Ausidet SpA	Crotone/Calabria	60.000
Mira Lanza SpA	Mira/Venecia	25.000
Laviosa-Rhône-Poulenc SpA	Livorno	30.000
<i>Holanda</i>		
Crosfield Chemie BV	Ostend	40.000
<i>Bélgica</i>		
Soprolit NV	Eijsden	50.000
<i>Yugoslavia</i>		
Birac	Zvornik/Bosnia	60.000
Boris Kidric	Kidricevo/Eslovenia	10.000
<i>E.E.U.U.</i>		
Ethyl Corp.	Houston/Texas	100.000
PQ Corp.	Kansas City	30.000
<i>Japón</i>		
Mizusawa I. Chem. Ltd.	Nakajo	40.000
Kao Corp.	Kawasaki/Wakayama	32.000
Tosoh Corp.	Nanyo	28.000
Nippon B. Co. Ltd.	Chiba	20.000
Nippon Chem. I. Co. Ltd.	Kameida	16.000

2.3. POSIBILIDADES DE LAS ARCILLAS Y MINERALES ARCILLOSOS ESPAÑOLES COMO FUENTES DE SÍLICE Y ALUMINA EN LA FABRICACION DE ZEOLITAS.

Como ya hemos indicado, las zeolitas pueden sintetizarse a partir de materias primas naturales como fuentes de sílice y alúmina: arcillas, lavas de vidrio volcánicas, etc. Entre las arcillas y sus minerales destacan por su importancia las bentonitas, sepiolitas, atapulgitas y caolines.

En España tienen especial importancia las arcillas y sus minerales, contándose sus yacimientos entre los más importantes del mundo por su riqueza y variedad, habiendo resultado muy rentable su explotación en los últimos cuarenta años. En las tablas 2.13 y 2.14, se indican los principales yacimientos españoles, su calidad, reservas, datos de producción correspondientes al año 1987 y sus principales destinos (I.T.G.E., 1987).

De las arcillas y minerales arcillosos citados, uno de los más utilizados como materia prima para la fabricación de zeolitas, principalmente zeolita 4A, es el caolín (Ruiz, 1986), ya que tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima a la de esta zeolita, reducido contenido en impurezas (CaO , MgO , Fe_2O_3 , etc.) y es fácil su activación por calcinación. Es también la arcilla de composición más adecuada para la síntesis de zeolita 13X de bajo contenido en sílice aunque su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no es lo suficientemente alta por lo que se debe utilizar una fuente adicional de sílice (silicato sódico, sílice amorfa u otra arcilla de mayor contenido en sílice como la bentonita, sepiolita, etc.) que nos permita entrar en el campo de formación de esta zeolita.

2.3.1. CAOLINES.

El caolín es una roca masiva con contenido de arcilla variable, blanca o muy débilmente coloreada, y constituida esencialmente por silicatos aluminicos hidratados de composición aproximada $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Galán y Espinosa de los Monteros, 1974), de fácil beneficio. Según su proceso de formación, los caolines se pueden clasificar en: residuales o primarios y

TABLA 2.13

Principales yacimientos españoles de Bentonita, Sepiolita y Atapulgita

ARCILLA	YACIMIENTOS	CALIDAD (%)	RESERVAS (MM Tm)	DESTINO	PRODUCCION DESTINA A CADA SECTOR (Tm/año)	PRODUCCION TOTAL (Tm/año)
Bentonita	Almeria	90	Inagotables	Productos adsorbentes, filtrantes y decolorantes	35.266	103.420
				Exportación	34.852	
	Toledo			Tierras de moldeo	16.754	
				Otros destinos	16.548	
Sepiolita		80	30	Exportación	418.090	482.782
	Madrid			Tratamiento en otras explotaciones	19.794	
	Zaragoza			Productos adsorbentes, filtrantes y decolorantes	5.793	
	Toledo			Otros destinos	39.105	
Atapulgita	Sevilla	75	>30	Exportación	35.430	40.818
	Cadiz			Otros destinos	5.388	
	Caceres					

TABLA 2.14
Provincias españolas productoras de caolín

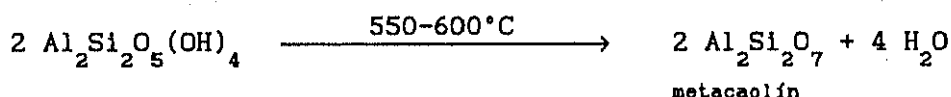
ARCILLA	PROVINCIAS PRODUCTORAS	CALIDAD (%)	RESERVAS (MM Tm)	DESTINO	PRODUCCION DESTINADA A CADA SECTOR (Tm/año)	PRODUCCION TOTAL (Tm/año)
Caolín bruto	Valencia	20-30	300	Tratamiento en otras explotaciones	13.507	17.889
	La Coruña			Fabricación de refractarios	2.415	
	Toledo			Fabricación de cementos	375	
				Otros destinos	1.592	
Caolín lavado	Guadalajara	80	-	Exportación	118.663	419.649
	La Coruña			Industrias cerámicas	116.064	
	Lugo			Cargas	58.898	
	Asturias			Fabricación de refractarios	51.969	
	Valencia			Fabricación de cementos	26.850	
	Cuenca			Otros destinos	47.205	
	Teruel					
	Albacete					

sedimentarios o secundarios. Los primeros depositados en su lugar de formación y los segundos transportados por el agua y depositados lejos de su origen. Por ello, los cristales de los caolines sedimentarios son de menor tamaño que los residuales, estando más impurificados por las sustancias que se les incorporan durante su transporte, que resultan difíciles de eliminar.

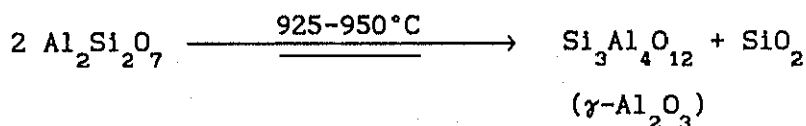
Los minerales integrantes de un caolín son: dickrita, nacrita, haloisita, metahaloisita y caolinita, siendo éste último el más importante. La estructura de la caolinita consiste en una lámina de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina, combinados de forma que los vértices libres de los tetraedros están en uno de los planos de los octaedros (Figura 2.24). Su fórmula estructural es : $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, es neutra eléctricamente, y su composición química porcentual es:

SiO_2 :	46,5%
Al_2O_3 :	39,5%
H_2O :	13,96%

Cuando el caolín se somete a tratamiento térmico, su estructura sufre una serie de modificaciones. Entre los 550-600°C el caolín se deshidroxila endotérmicamente transformándose en un metacaolín amorfo:



A partir de 925°C el metacaolín se transforma en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una estructura tipo espinela, y sílice:



A 1050°C la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma en mullita, y la sílice de su estructura se elimina progresivamente apareciendo hacia los 1100°C como cristobalita:

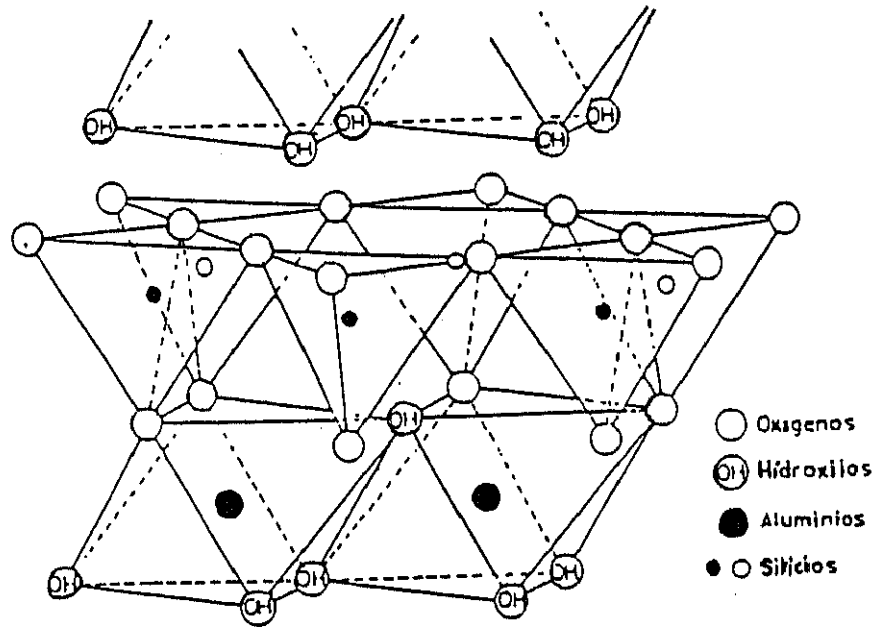
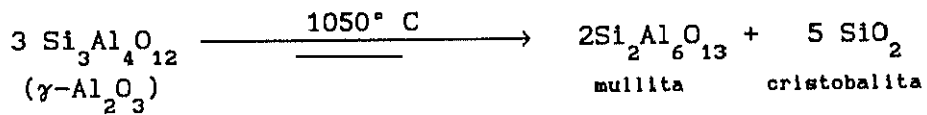


Figura 2.24
 Estructura de la caolinita



El contenido en caolinita de un caolín natural es variable pudiendo ser incluso inferior al 20%, estando acompañado de cuarzo, feldespatos, micas y otros minerales (óxidos de hierro, piritas, carbonatos, etc.). Dado el tamaño de partícula de la caolinita del orden de una micra, las fracciones gruesas de un caolín bruto, son las de menor pureza. así, por encima de las 60 µm el contenido en caolinita es despreciable.

Enriquecido por lavado, el caolín llega a contener sólo caolinita, con pequeñas cantidades de cuarzo, feldespato, mica y óxidos de hierro.

Un caolín comercial de gran calidad apenas deberá tener partículas mayores de 20 µm con lo que el 80-90% del mismo será caolinita.

Una característica importante del caolín es su blancura, la cual puede

mejorarse por reducción química de los óxidos de hierro. Los índices de blancura de los caolines españoles suelen ser superiores al 80% en el caolín blanco y entre el 70-80% para el caolín refractario.

Como puede observarse en la tabla 2.14, España posee unas reservas caoliníferas considerables, siendo los yacimientos de las zonas Centro, Levantina y Gallega las más importantes. En efecto, las empresas de mayor producción de caolín lavado son: "Caobar S.A." y "Caosil S.A." en Guadalajara y "Caolines de Vimianzo S.A." en La Coruña.

2.3.2. BENTONITAS

La bentonita es una roca rica en montmorillonita, resultado de una alteración del polvo volcánico. La montmorillonita está acompañada generalmente de feldespatos, cuarzo y vidrios volcánicos en proporciones variables.

Los minerales del grupo de la montmorillonita (montmorillonita, Beidelita, Nontrolita, Hectorita, Saponita y Sauconita) son los principales componentes de las bentonitas. La montmorillonita es una arcilla del tipo 2:1 ya que su estructura consiste en dos láminas de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina. En el centro de los exágonos formados por los vértices de los tetraedros que forman la lámina de sílice se sitúan grupos OH^- , quedando completo un plano de O^{2-} y OH^- en aglomeración compacta. La unión de dos capas de sílice, por los planos de O^{2-} y OH^- mediante Al^{3+} y Mg^{2+} en intersticios octaédricos, da lugar a una lámina de montmorillonita (Figura 2.25). Su fórmula estructural es $\left[\text{Al}_{1.67} \text{Mg}_{0.33} (\text{Na}_{0.33}) \right] \text{SiO}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ y presenta un exceso de carga negativa que es compensada por cationes externos a las láminas (Na en el caso de la montmorillonita). Su composición química porcentual es :

SiO_2 :	51,14%
Al_2O_3 :	19,76%
MgO :	3,22%
Na_2O :	3,00%
H_2O :	22,80%

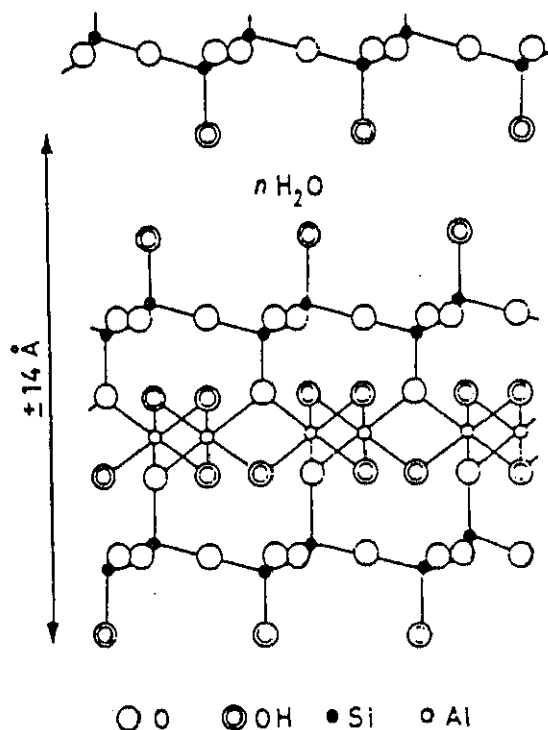


Figura 2.25

Estructura de la montmorillonita

Cuando la montmorillonita se somete a tratamiento térmico sufre una serie de modificaciones que comienzan con la pérdida de agua a partir de 150°C . Los minerales formados por tratamiento de la montmorillonita a altas temperaturas varían considerablemente con la composición de la arcilla. Entre $800\text{--}1000^\circ \text{C}$ se forma una fase espinela que se disuelve a mayores temperaturas, apareciendo cristobalita y mullita si el contenido de aluminio es el adecuado.

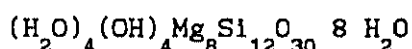
La bentonita se trata después de una trituración previa en función de su posterior utilización y no suele ser enriquecida ya que su calidad en general es muy buena, superando el contenido de montmorillonita el 90%.

Las reservas de bentonita se consideran prácticamente inagotables al nivel de producción actual en España, siendo los yacimientos de la cuenca terciaria de Madrid-Toledo, y de la zona volcánica de la provincia de Almería los más importantes como se indica en la tabla 2.13.

2.3.3. SEPIOLITAS

La sepiolita o espuma de mar, es un silicato magnésico hidratado y fibroso, muy semejante a la atapulgita. Se presenta asociada a la serpentina, la magnesita y al ópalo y menos comunmente en depositos terrosos.

La sepiolita tiene una composición química bastante próxima a algunos miembros del grupo de la montmorillonita, como la hectorita, sin embargo su estructura es muy especial ya que los tetraedros de SiO_4 que forman las láminas presentan dos orientaciones opuestas, formando distintos bloques enlazados entre sí por octaedros de magnesio (Figura 2.26). Los canales paralelos resultantes de esta disposicion contienen agua cuya completa eliminación por calefacción provocaría cambios irreversibles. La fórmula estructural más ampliamente aceptada de la sepiolita fué propuesta por Brauner y Preisinger (1956):



Como se puede observar la sepiolita esta constituida fundamentalmente por Si y Mg, el cual puede estar parcialmente sustituido por Al. La sepiolita presenta un exceso de carga negativa similar a la caolinita, la cual es compensada por cationes externos a la estructura. Así mismo, la sepiolita contiene cantidades variables de Ca, K, Fe^{2+} y Fe^{3+} .

El principal uso de la sepiolita es como materia prima para la fabricación de pipas para tabaco. El mayor yacimiento explotado comercialmente se encuentra en Turquía, y esta formado por depositos aluviales producidos por la alteración de serpentinas. En España los principales yacimientos se encuentran en la cuenca terciaria de Madrid-Toledo y en Zaragoza como se indica en la tabla 2.13.

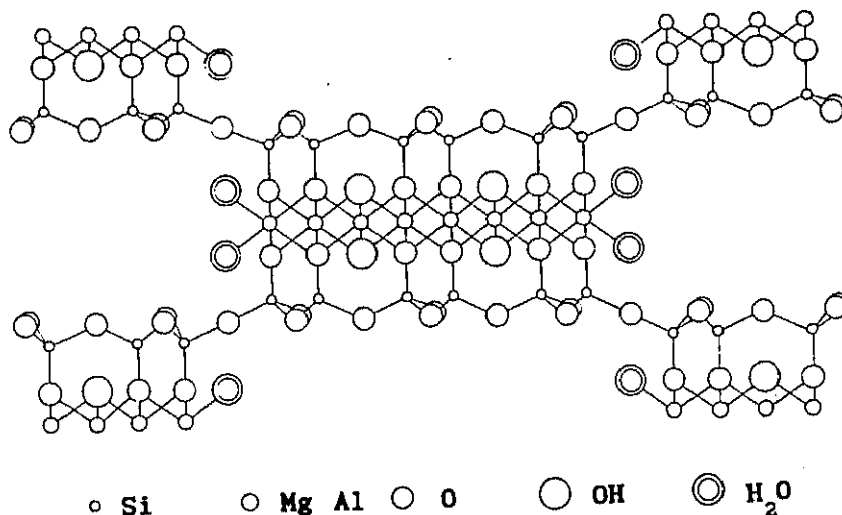


Figura 2.26
Estructura de la sepiolita

2.4. FABRICACION DE ZEOLITAS PARA DETERGENTES A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS NATURALES.

El principal problema de la fabricación de zeolitas para detergentes a partir de materias primas naturales es que cumplan las especificaciones establecidas de capacidad de cambio, distribución de tamaños de partícula (DTP) y blancura (Apartado 2.2.2).

Las materias primas naturales, bien pulverizadas, se someten a un tratamiento térmico con el fin de eliminar su estructura cristalina y favorecer por tanto su posterior ataque en medio básico.

Estas materias primas calcinadas con un diámetro de partícula adecuado son añadidas a una disolución acuosa de hidróxido sódico, formándose un gel amorfo, que se deja envejecer en reposo, a partir del cual cristaliza la zeolita.

Las condiciones de cristalización necesarias para obtener una zeolita que cumpla las especificaciones exigidas a partir de materias primas naturales, difieren de las correspondientes a componentes puros haciéndose necesario un estudio de cada materia prima puesto que no todas presentan las mismas características estructurales.

Terminada la cristalización las aguas madres se separan de la zeolita por filtración o centrifugación, recirculándose al reactor de partida para ser reutilizadas, ajustándose la concentración de hidróxido sódico necesaria. Esta reutilización de las aguas madres es indispensable para la viabilidad económica del proceso.

El exceso de NaOH retenido por la zeolita se elimina mediante lavado con agua, evitándose así su transformación en otra zeolita más estable como es el caso de la hidroxisodalita para la zeolita 4A y de la zeolita P para la 13X. La zeolita se seca para eliminar el agua retenida, quedando hidratada con una cantidad variable de agua según el tipo de zeolita. Finalmente, puede molturarse sin que se modifiquen por ello sus propiedades.

Es necesario que las materias primas naturales sean lo más puras posibles, con elevados contenidos en caolinita en el caso del caolín o de montmorillonita en el caso de las bentonitas ya que los restantes componentes del mineral se incorporan al producto final como materia inerte.

El grado de blancura depende fundamentalmente del contenido en óxidos metálicos principalmente Fe_2O_3 , de las materias primas de partida, dado que estos óxidos se incorporan parcial o totalmente al producto final coloreándolo. Además del efecto producido por estos óxidos sobre la blancura, los iones oxidantes como el Fe^{3+} catalizan la descomposición del perborato sódico, agente blanqueante incluido en la formulación de detergentes (Apartado 2.2.1., tabla 2.9).

Por último, hay que tener en cuenta que las materias primas naturales utilizadas deben tener contenidos bajos en CaO y MgO, ya que estos óxidos disminuyen la pureza del caolín y favorecen la formación de impurezas en competencia con la zeolita deseada, como es el caso de la hidroxisodalita en la síntesis de zeolita 4A o de la zeolita P en la síntesis de zeolita 13X.

2.4.1. FABRICACION DE ZEOLITA 4A.

En una investigación anterior realizada en nuestro Departamento, se estudio la síntesis de zeolita 4A para detergentes a partir de diferentes materias primas naturales, seleccionandose de entre ellas tres caolines producidos por tres de las compañías caolineras más importantes dentro del ámbito nacional, caolín P de Caosil S.A., caolín E de Caobar S.A. y caolín P-30 de Caolines de Vimianzo S.A. (Ruiz, 1986) (Costa y col., 1988 a) (Costa y col., 1988 b).

La síntesis de zeolita 4A transcurre de acuerdo con la secuencia de etapas indicadas en la figura 2.27 junto con las variables más significativas.

En la tabla 2.15 se indican las condiciones de síntesis seleccionadas así como las propiedades de las zeolitas obtenidas. Aunque las zeolitas obtenidas a partir de los tres caolines en las condiciones seleccionadas son aptos para su utilización en detergentes, puede considerarse que la obtenida a partir del caolín P, es la que resulta económicamente más ventajosa, pues aunque es necesario su molienda y disgregado y tamizado en húmedo previamente a su calcinación, el tiempo de cristalización es menor y también menor el porcentaje de partículas con $dp > 10 \mu m$.

2.4.2. FABRICACION DE ZEOLITA 13X.

La fabricación de zeolita 13X a partir de caolines requiere la utilización de una fuente adicional de sílice (silicato sódico, sílice amorfa o aluminosilicato natural) dado que la composición del caolín conduce a la formación de zeolita 4A. La síntesis transcurre de acuerdo con una secuencia de etapas analogas al caso de la zeolita 4A, incrementadas con una etapa de envejecimiento (Figura 2.28). En la figura se indican también las variables más significativas de cada etapa.

Las condiciones de formación del gel necesarias para obtener zeolita 13X difieren al utilizar las distintas fuentes adicionales de sílice,

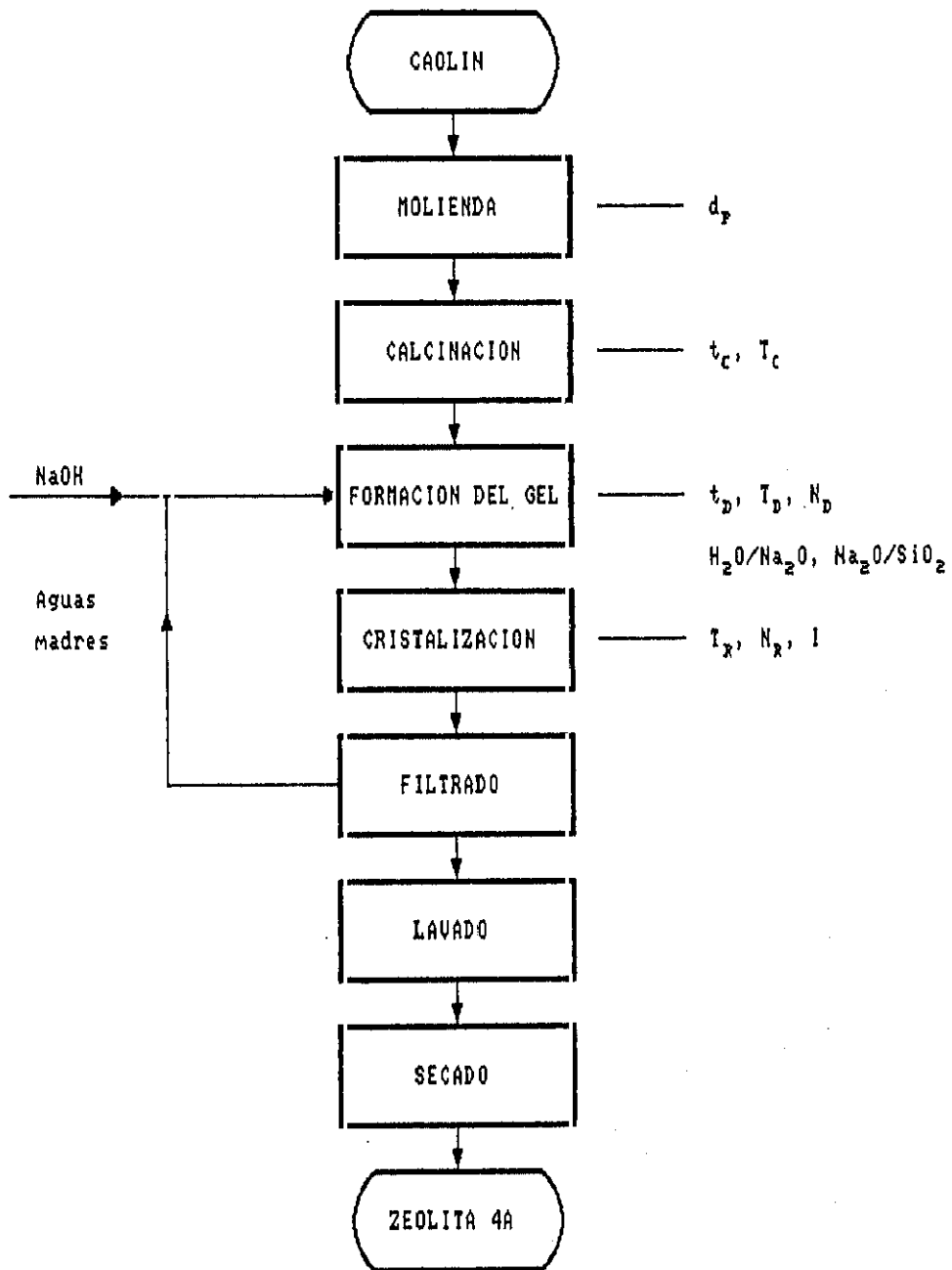


Figura 2.27

Secuencia de etapas en la síntesis de zeolita 4A

TABLA 2.15

Condiciones de síntesis seleccionadas y propiedades de las zeolitas 4A obtenidas

CONDICIONES		SELECCIONADAS			
		CAOLIN P	CAOLIN E	CAOLIN P-30	
Tratamiento previo:					
molienda		SI	NO	SI	
disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$		SI	NO	SI	
calcinación brusca		$T_0 = 900^\circ C$ $t_0 = 30 \text{ min.}$	$T_0 = 900^\circ C$ $t_0 = 45 \text{ min.}$	$T_0 = 900^\circ C$ $t_0 = 30 \text{ min.}$	
Formación del gel:					
SiO_2/Al_2O_3 , H_2O/Na_2O , Na_2O/SiO_2		2,25, 30, 1,8	2,14, 30, 1,8	2,24, 30, 1,8	
N_D , T_D , t_D		500 r.p.m., $70^\circ C$, 1 h.	500 r.p.m., $70^\circ C$, 1 h.	500 r.p.m., $70^\circ C$, 1 h.	
Envejecimiento:					
t_E		0 h.	0 h.	0 h.	
Cristalización:					
N_R , T_R , t_R		500r.p.m., $90^\circ C$, 2,5 h.	500r.p.m., $90^\circ C$, 2,7 h.	500r.p.m., $90^\circ C$, 3,6 h.	
PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS					
		CAOLIN P	CAOLIN E	CAOLIN P-30	ESPECIFICACIONES
x_c		0,91	0,90	0,87	≈ 1
DTP: $dp < 1 \mu m$ (%)		0,4	1,0	1,2	< 1
$dp > 10 \mu m$ (%)		6,2	28,3	13,9	0
C_i (mmol Ca^{2+} /g. zeolita seca)		2,5	2,5	2,4	2,8
L		94,82	94,70	93,40	> 90

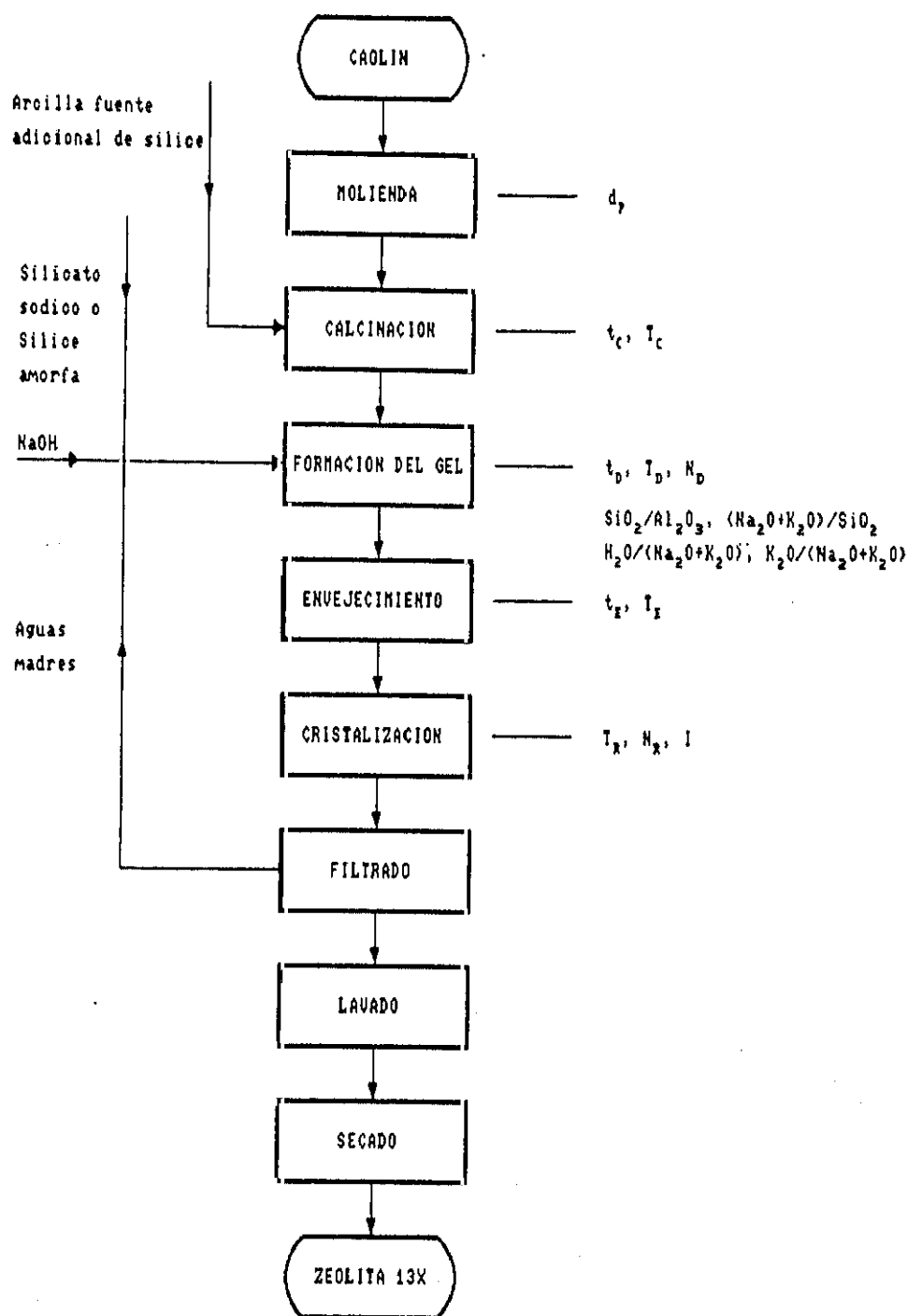


Figura 2.28

Secuencia de etapas en la síntesis de zeolita 13X

haciéndose necesario un estudio en cada uno de los casos, con el fin de obtener un gel amorfo homogéneo cuya composición corresponda en todo momento a la región de formación de esta zeolita, evitando así la nucleación de otras zeolitas de composición similar tales como la zeolita A ó la zeolita P.

2.5. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

Se ha puesto de manifiesto la gran importancia que están adquiriendo las zeolitas en la formulación de detergentes, como ablandadores de agua, en sustitución de los fosfatos altamente contaminantes, así como que el coste de fabricación debe ser competitivo con el de los fosfatos y otros posibles ablandadores, por lo que es necesario que las materias primas de partida sean naturales de bajo coste. Entre las materias primas naturales fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 , destacan las arcillas, y sus minerales (caolines, bentonitas, sepiolitas, etc.), muy abundantes en nuestro país como ya se ha indicado.

También se han comentado los problemas que presenta la zeolita 4A a la hora de eliminar los iones Mg^{2+} de las disoluciones de lavado y la posibilidad de sintetizar una zeolita 13X, de mayor diametro de poro que la zeolita 4A, de baja relación silicio/aluminio, es decir de composición semejante a la zeolita 4A y por tanto similar capacidad de intercambio.

Así, y puesto que la zeolita 13X no se fabrica actualmente en España, aprovechando la experiencia adquirida en nuestro Departamento sobre su síntesis a partir de productos puros y comerciales (Costa y col., 1980) y de la zeolita 4A a partir de caolines (Costa y col., 1988 a) se consideró interesante investigar su fabricación a partir de materias primas naturales de nuestro país.

Utilizando caolín P como reactivo fuente de sílice y silicato sódico como fuente adicional de sílice, se establecerían las condiciones de operación de cada una de las etapas de fabricación, a fin de obtener en las mejores condiciones económicas una zeolita que cumpliese las especificaciones exigidas de capacidad de cambio, distribución de tamaño de partícula y blancura. Estas condiciones se probarían y modificarían cuando se utilicen fuentes adicionales de sílice distintas al silicato sódico.

Para ello, se han cubierto las siguientes etapas:

- Montaje de dos instalaciones experimentales, de laboratorio y de planta piloto, que permitiesen llevar a cabo la síntesis y fabricación de la zeolita.
- Puesta a punto de las técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas de los productos de reacción: determinación del grado de cristalinidad, porcentaje de mezcla de fases y relación silicio/aluminio (Difracción de Rayos X), de la capacidad de cambio (Complexometría), de la distribución de tamaños de partícula (Granulometría de Rayo Laser) y del grado de blancura (Espectrorradiometría).
- Optimación de todas las etapas de la síntesis utilizando como reactivos Caolín P y silicato sódico.
- Selección de las materias primas naturales españolas más adecuadas como fuentes adicionales de SiO_2 .
- Investigación de la reutilización de las aguas madres, indispensable para la viabilidad económica de la fabricación.
- Fabricación de zeolita en la instalación de planta piloto en las condiciones óptimas deducidas en el laboratorio, con las distintas materias primas seleccionadas.

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

3. INSTALACION EXPERIMENTAL

Los experimentos se han desarrollado en las instalaciones de laboratorio y planta piloto, cuyas características se describen a continuación:

3.1 INSTALACION DE LABORATORIO.

La instalación de laboratorio utilizada, que se esquematiza en la figura 3.1, básicamente está constituida por las siguientes partes:

- Reactor
- Sistema de calefacción, medida y control de la temperatura
- Sistema de agitación, medida y control

3.1.1. REACTOR

Está constituido por un recipiente cilíndrico de vidrio, con fondo redondeado de un litro de capacidad, provisto de una cubierta esmerilada (Figura 9.1 a), dotada de cinco bocas también esmeriladas con las características y funciones siguientes:

- Boca n° 1: para entrada de aire destinado a impulsar el producto de reacción a través del dispositivo de toma de muestra
- Boca n° 2: para la inserción de un termómetro de vástago largo
- Boca n° 3: para toma de muestras
- Boca n° 4: para inserción del refrigerante a reflujo

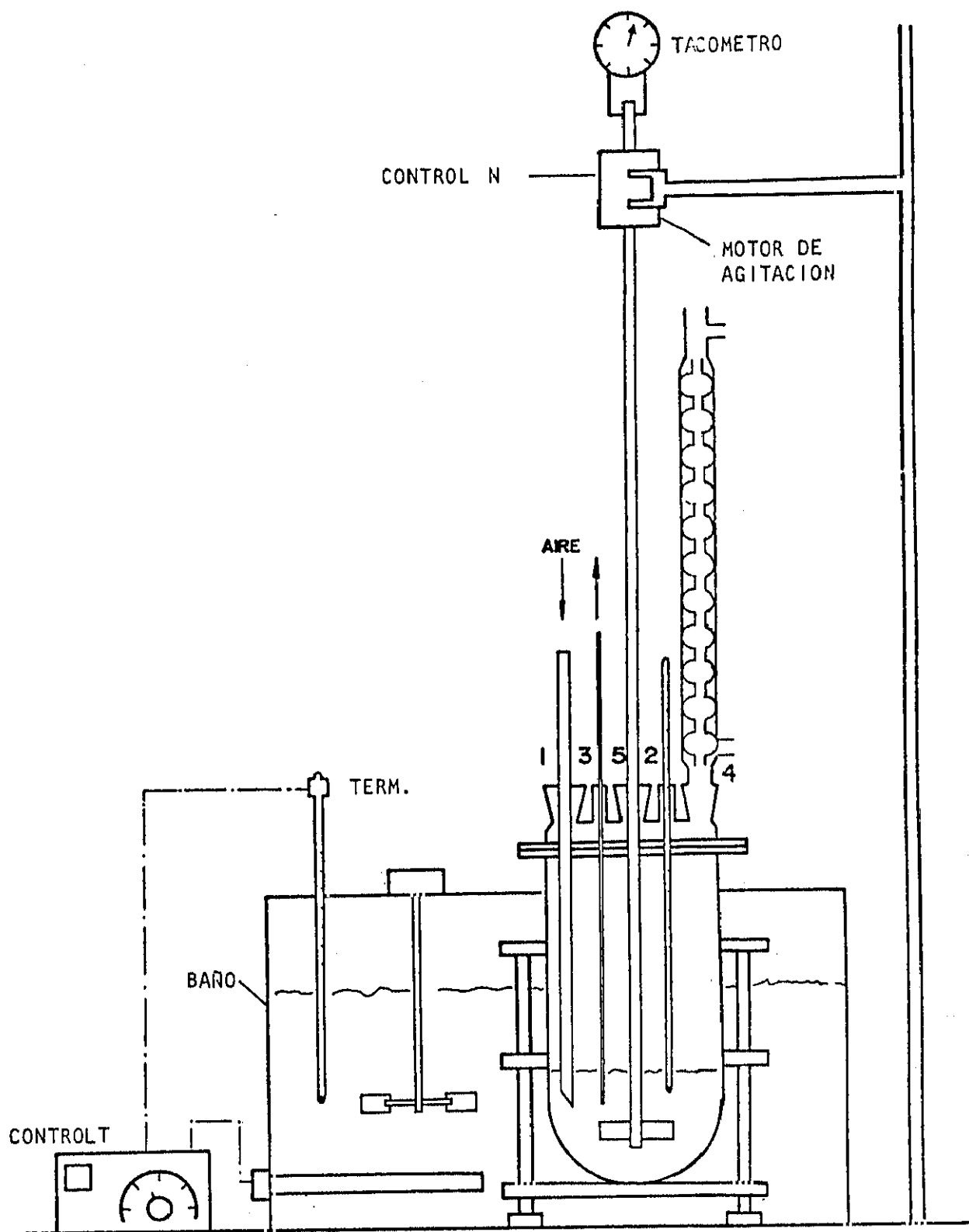


Figura 3.1
Instalación de laboratorio

Boca n° 5: para inserción del agitador

3.1.2. SISTEMA DE CALEFACCION, MEDIDA Y CONTROL DE LA TEMPERATURA

Consiste en un baño termostático, formado por un recipiente paralelepédico de acero (Figura 9.2), lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47/V/100) como fluido calefactor.

La temperatura se controla mediante un termómetro que lleva incorporado una resistencia eléctrica, un termómetro de contacto y un agitador accionado por un motor eléctrico, que produce la turbulencia necesaria en el baño para que su temperatura sea uniforme.

3.1.3. SISTEMA DE AGITACION, MEDIDA Y CONTROL

Está constituido por un motor monofásico, provisto de control mecánico de la velocidad de agitación en el intervalo 25-2000 r.p.m., que acciona un agitador de paletas de vidrio que permite homogeneizar el medio de reacción (figura 9.1 b). La velocidad de agitación se midió con ayuda de un tacómetro acoplado al motor, que lo hace con errores inferiores al 2,5%.

Más características y detalles sobre la instalación de laboratorio utilizada se indican en el Apartado 9.1.

3.2. INSTALACION DE PLANTA PILOTO.

Los experimentos realizados en planta piloto se han llevado a cabo en la instalación esquematizada en la figura 3.2.

Esta instalación consta de las siguientes partes:

- Reactor
- Sistema de calefacción, medida y control de la temperatura
- Sistema de agitación, medida y control

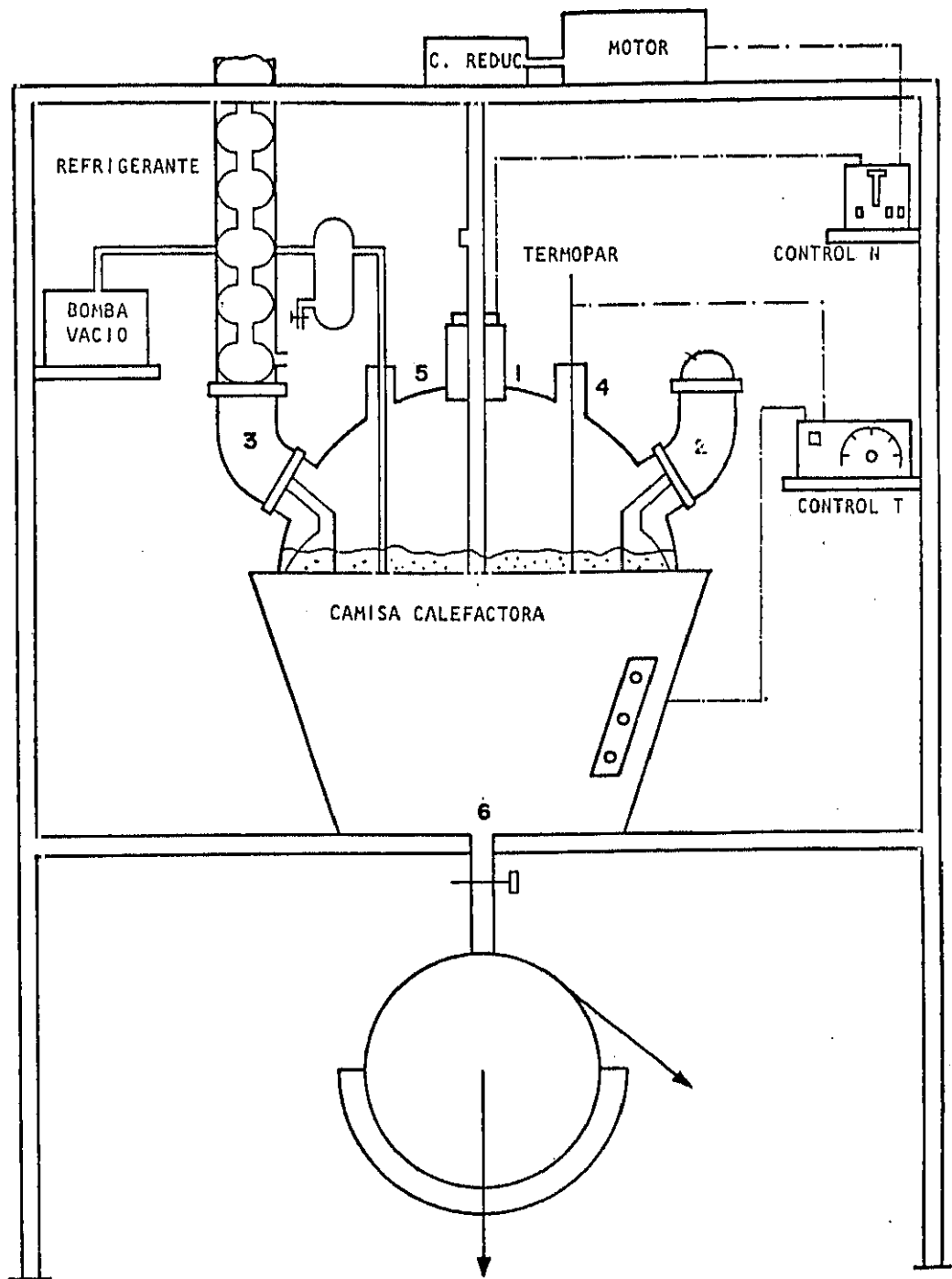


Figura 3.2
Instalación de planta piloto

- Sistema de filtración

3.2.1. REACTOR

Está constituido por un recipiente de vidrio pirex esférico de 50 litros de capacidad (Figura 9.3) equipado de seis bocas planas con las características y funciones siguientes:

Boca n° 1: para inserción del agitador

Boca n° 2: para la inserción de un tabique deflector y alimentación de reaccionantes

Boca n° 3: para la inserción de un tabique deflector y un refrigerante a reflujo

Boca n° 4: para la inserción de un termopar

Boca n° 5: para la inserción del dispositivo de toma de muestras, el cual se acciona mediante una bomba de vacío

Boca n° 6: para descarga del reactor

3.2.2. SISTEMA DE CALEFACCION, MEDIDA Y CONTROL DE LA TEMPERATURA

Consiste en una manta calefactora eléctrica de 220 V y 4200 W de potencia. La medida y control de la temperatura del reactor se realiza mediante un termopar de hierro-kostantan conectado al correspondiente control-indicador, que permite mantenerla con oscilaciones inferiores a $\pm 1^{\circ}\text{C}$ alrededor del valor deseado.

3.2.3. SISTEMA DE AGITACION, MEDIDA Y CONTROL

Constituido por un motor trifásico de 380 V y 1/2 C.V. de potencia máxima, provisto de control mecánico (consistente en una caja reductora de engranajes) y un mando a distancia que permite regular la velocidad de agitación en el intervalo 0 a 400 r.p.m.. La medida de esta velocidad se realizó mediante un indicador digital multifunción MECANICA MODERNA S.A. tipo TDM 1.

3.2.4. SISTEMA DE FILTRACION

Consistente en un filtro centrífugo, accionado mediante un motor trifásico SIEMENS de 380 V, y 2,0 kw que permite alcanzar una velocidad de giro en funcionamiento de 1500 r.p.m., y por ello, una rápida separación de la zeolita formada de las aguas madres. El lavado de la zeolita se realizó en el mismo filtro.

Más características y detalles sobre la instalación de planta piloto utilizada se indican en el Apéndice 9.1.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS.

Se utilizaron los siguientes productos:

Materias primas naturales

- Caolín P (Caosil S.A.)
- Mineral de Almeria (Tolsa S.A.)
- Bentonita (Tolsa S.A.)
- Esmeclita de Vicálvaro (Tolsa S.A.)
- Sepiolita (Pansil 1) (Tolsa S.A.)
- Bentonita B (Minas de Gador S.A.)
- Bentonita "Trancos" (Minas de Gador S.A.)
- Gadorgel (Minas de Gador S.A.)

Reaccionantes comerciales

- Silicato sódico neutro en disolución (27% SiO_2 - 8% Na_2O) (Foret)
- Silice precipitada (Industrias Químicas del Ebro S.A.)

4.2. PROCEDIMIENTO.

La síntesis de zeolita 13X se llevó a cabo siguiendo la secuencia de etapas que se esquematiza en la figura 4.1. A continuación se explica el desarrollo de cada una de estas etapas en la instalación de laboratorio y en la planta piloto.

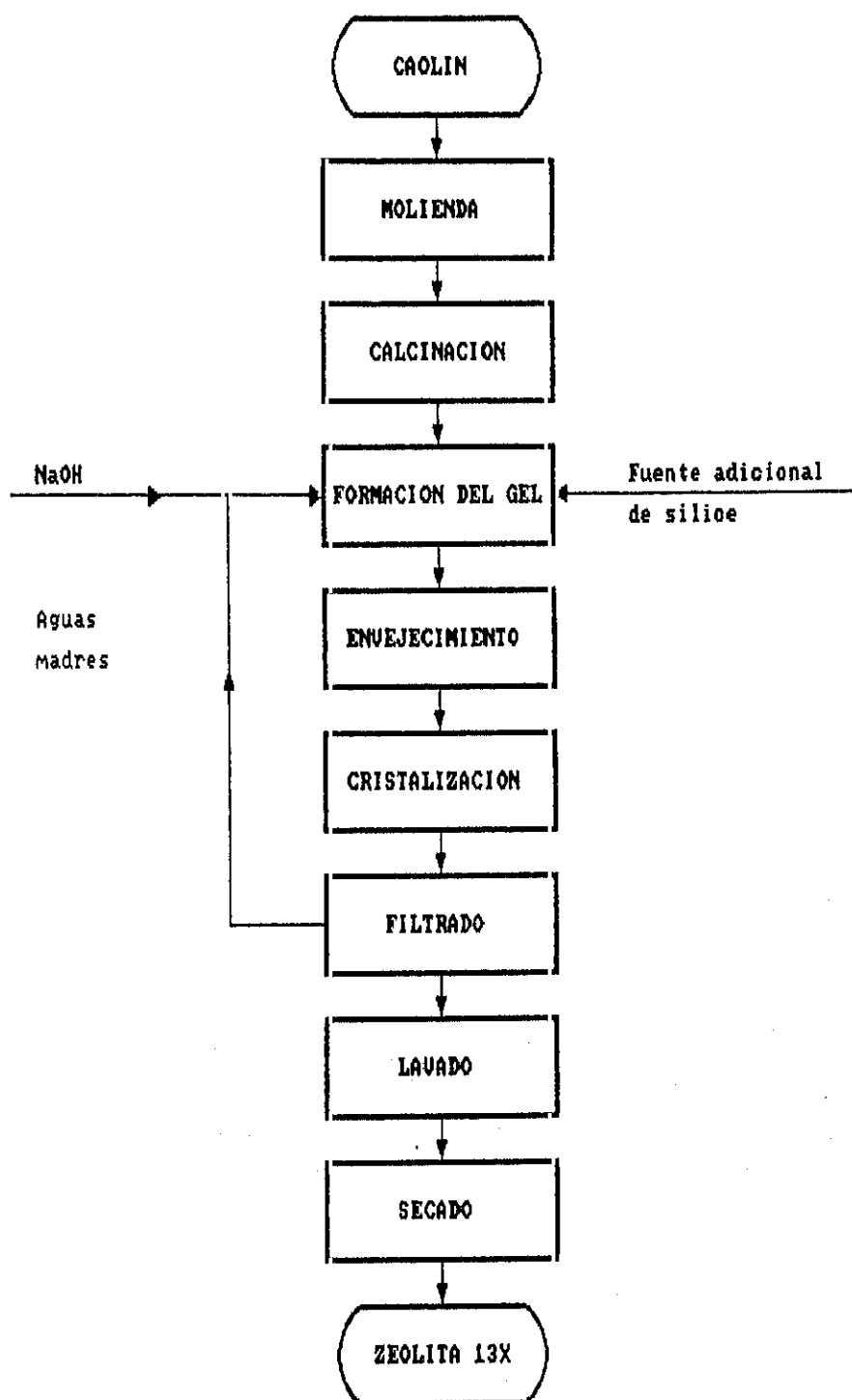


Figura 4.1

Secuencia de etapas en la síntesis de zeolita 13X

4.2.1. INSTALACION DE LABORATORIO.

i) Molienda y tamizado

La molienda se realizó en un molino de bolas cerámico. A continuación el producto pulverizado se disgregó y tamizó en húmedo a tamaños de partícula inferiores a 40 μm .

ii) Calcinación

Esta se llevó a cabo en un horno discontinuo mediante calentamiento brusco de un crisol de porcelana en el que se situó la materia prima natural. El sólido se mantiene en el horno el tiempo necesario para asegurar la completa transformación de su estructura cristalina en amorfa, lo que se comprueba mediante análisis por difracción de Rayos X (Apéndice 9.2.1.).

iii) Formación del gel

La formación del gel se realiza atacando el caolín con una disolución acuosa de hidróxido sódico, obteniéndose un gel que en cristalización conduciría a zeolita 4A, por lo que se debe añadir una fuente adicional de sílice para entrar en la región de formación de la zeolita 13X. Esta fuente adicional puede ser un silicato sódico en disolución, sílice precipitada o un aluminosilicato de alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La adición de este reaccionante se puede realizar al principio de la etapa junto con el caolín o al final de la misma. Por último el reactor se introduce en el baño termostatzado a la temperatura adecuada comenzándose la agitación durante el tiempo deseado.

iv) Envejecimiento

El envejecimiento del gel se lleva a cabo en el mismo reactor manteniéndose en reposo a una temperatura adecuada durante el tiempo deseado.

v) Cristalización

La cristalización del gel se desarrolla en el mismo reactor. Para ello

se introduce en un baño termostatzado a la temperatura deseada, con agitación y añadiendo el iniciador o siembra si el experimento lo requiere. Este momento se considera como tiempo cero o comienzo de la cristalización.

La velocidad de agitación de la mezcla reaccionante se mantiene constante durante la cristalización extrayéndose periódicamente muestras de menos de 20 cm³, filtrándolas a vacío sobre placa porosa para separar rápidamente la fase sólida de las aguas madres. En el tiempo de cristalización correspondiente a cada muestra se incluye el de filtración.

En los apéndices 9.2 y 9.4 se indican los métodos seguidos para el análisis y preparación de cada muestra.

vi) Filtración, lavado y secado

Finalizada la cristalización se separa rápidamente la zeolita obtenida de las aguas madres mediante filtración a vacío, lavándose posteriormente sobre la misma placa porosa con 1 ml de agua por gramo de zeolita.

Por último, la zeolita se seca en una estufa a 120°C durante un tiempo mínimo de 12 horas.

vii) Recuperación de aguas madres

Cuando se quieren reutilizar las aguas madres para otras síntesis, éstas se recogen en la etapa de filtración, determinándose su concentración en hidróxido sódico y añadiendo la cantidad necesaria de sosa para alcanzar la concentración deseada.

4.2.2. INSTALACION DE PLANTA PILOTO

Todas las etapas de fabricación de la zeolita en la instalación de planta piloto se realizan de la misma forma que en la de laboratorio.

Las etapas de formación del gel, envejecimiento y cristalización se llevan a cabo en un único reactor esférico de gran volumen que se calienta

mediante una manta calefactora que sólo cubre hasta la mitad del reactor, lo que unido al gran volumen de cristalización, determina que el sistema tenga una gran inercia térmica. Por ello, y dado que la etapa de cristalización se realiza a mayor temperatura que la de envejecimiento, es necesario un cierto tiempo para alcanzar la misma, que se incluye en el de cristalización.

Las etapas de filtración y lavado se realizan en un filtro centrífugo en el que el sólido queda retenido formando una torta sobre una lona filtrante adosada a sus paredes, lo que facilita su posterior lavado en el mismo filtro, también con 1 ml de agua por gramo de sólido aproximadamente.

En el apartado 9.3 se indican los cálculos de un experimento completo, tomando de ejemplo el experimento 13.5 realizado en la instalación de laboratorio.

En todos los experimentos, independientemente de la instalación utilizada, se mantuvieron constantes las siguientes variables:

- Volumen de agua en el gel inicial: (Instalación de laboratorio, $V = 0,5$ l; Instalación de planta piloto, $V = 30$ l)
- Reaccionante fuente de sílice y alúmina: Caolín P
- Calcinación de la materia prima natural: brusca
- Agua de lavado, (aproximadamente 1ml/g. fase sólida)
- Tiempo de secado, ($t_s > 12$ h a 120°C)

Variándose a lo largo del experimento las siguientes variables:

- Calcinación de la materia prima natural: tiempo t_c y temperatura T_c
- Fuente adicional de sílice: productos comerciales o naturales
- Formación del gel: Relaciones molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$; tiempo, t_d ; temperatura, T_d y velocidad de agitación, N_d
- Envejecimiento: tiempo, t_e y temperatura, T_e
- Cristalización: temperatura, T_R ; velocidad de agitación, N_R y porcentaje de iniciador (siembra), I

El sólido contenido en cada una de las muestras, así como la zeolita

finalmente obtenida, se analizan a fin de determinar sus propiedades: cristalinidad, relación silicio/Aluminio, capacidad de cambio, distribución de tamaños de partícula y blancura, tal y como se indica en el apéndice 9.2.

5. RESULTADOS

5. RESULTADOS

En la presentación de los resultados experimentales obtenidos y en su discusión se utilizarán los siguientes conceptos:

- Periodo de nucleación, t_n : tiempo de cristalización transcurrido hasta alcanzarse una conversión $x_c = 20\%$.
- Periodo de crecimiento, t_c : tiempo de cristalización transcurrido entre el final de la nucleación, t_n , y el correspondiente a la máxima conversión.
- Periodo de cristalización, t_R : tiempo total de cristalización, $t_R = t_n + t_c$.
- Periodo de envejecimiento, t_E : tiempo transcurrido entre la preparación del gel reaccionante y el comienzo de la cristalización.
- Grado amorfo de la arcilla, x_A : fracción másica de fase cristalina transformada en fase amorfa en la etapa de calcinación.
- Conversión o grado de cristalinidad, x_c : fracción másica de zeolita 13X en la fase sólida.
- Relación silicio aluminio, Si/Al: relación de átomos de silicio y átomos de aluminio en la estructura de la zeolita.
- Capacidad de cambio, C_I : milimoles de cationes Ca^{2+} ó Mg^{2+} intercambiados por gramo de zeolita seca.
- Distribución de tamaños de partícula, DTP: distribución diferencial másica de tamaños de partícula de la zeolita.
- Blancura, L: grado de blancura de la zeolita referida al Índice de Luminosidad Hunter.

Para fijar las condiciones de operación de cada una de las etapas de síntesis, se consideraron las variables indicadas en la figura 2.26, investigándose cada una de ellas en los siguientes intervalos:

CALCINACION

- Temperatura, T_Q : 600 - 900°C
- Tiempo, t_Q : 0,08 - 4 h.

FORMACION DEL GEL

- Temperatura, T_D : 50 - 80°C
- Tiempo, t_D : 0,5 - 3 h.
- Velocidad de agitación, N_D : 125 - 750 r.p.m.
- Composición: relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 : 2,5 - 4,5
 $(Na_2O + K_2O)/SiO_2$: 0,9 - 2,0
 $H_2O/(Na_2O + K_2O)$: 28 - 70
 $K_2O/(Na_2O + K_2O)$: 0 - 0,2

En todos los casos se utilizó caolín P, molido, disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ y calcinado, como fuente mixta de sílice y alúmina y alguna de las siguientes fuentes adicionales de sílice:

- Silicato sódico
- Sílice precipitada
- Arcillas de elevada relación SiO_2/Al_2O_3

ENVEJECIMIENTO

- Temperatura, T_E : 20 - 40°C
- Tiempo, t_E : 0 - 48 h.

CRISTALIZACION

- Temperatura, T_R : 50 - 90°C
- Tiempo, t_R : 3 - 60 h.
- Velocidad de agitación, N_R : 125 - 750 r.p.m.
- Porcentaje de iniciador o siembra (razón másica inicial zeolita 13X / metacaolín), I: 0 - 10%

5.1 SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICATO SODICO EN DISOLUCION.

5.1.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.

Para seleccionar el procedimiento de formación del gel más adecuado para la obtención de zeolita 13X pura, se realizaron dos experimentos cinéticos de síntesis variando el momento de la adición del silicato sódico respecto al resto de los reaccionantes.

En la tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis.

5.1.2. TRATAMIENTO PREVIO DEL CAOLIN.

A fin de determinar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita 13X sintetizada, se realizaron cuatro experimentos cinéticos de síntesis, variando en ellos la temperatura de calcinación del caolín, utilizando tiempos de calcinación suficientes, y manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis en los valores utilizados en los experimentos previos.

En la tabla 5.2 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación utilizadas.

5.1.3. FORMACION DEL GEL.

A fin de seleccionar las condiciones más adecuadas de formación del gel, se realizaron diecisiete experimentos cinéticos de síntesis con geles de alta concentración, variando la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de formación del gel, manteniendo constantes las restantes variables.

En la tabla 5.3 se resumen los resultados obtenidos así como las condi-

ciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas de mayor cristalinidad.

5.1.4. ENVEJECIMIENTO.

Para determinar la influencia de las condiciones de envejecimiento del gel sobre el tipo de zeolita sintetizada, se realizaron once experimentos cinéticos de síntesis con geles sometidos a distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento, manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis.

En la tabla 5.4 se resumen los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación utilizadas en cada una de las etapas del proceso de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas de mayor cristalinidad.

5.1.5. CRISTALIZACION.

i) Selección de las condiciones de cristalización.

A fin de determinar las condiciones de cristalización más adecuadas que condujesen a una zeolita 13X, que cumplierse las especificaciones exigidas para su uso en detergentes, se consideró oportuno estudiar en conjunto todas las variables que afectan a esta etapa. Para ello, se realizó un diseño factorial de 32 experimentos cinéticos, para las variables más significativas (Temperatura de cristalización, T_R , velocidad de agitación, N_R , y las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$), variando la composición del gel, sin siembra y manteniendo constantes la velocidad de agitación y la temperatura de cristalización en los siguientes valores:

8 experimentos	$-T_R = 90^\circ\text{C}$,	$N_R = 750$ r.p.m.
8 experimentos	$-T_R = 90^\circ\text{C}$,	$N_R = 125$ r.p.m.
8 experimentos	$-T_R = 70^\circ\text{C}$,	$N_R = 750$ r.p.m.
8 experimentos	$-T_R = 70^\circ\text{C}$,	$N_R = 125$ r.p.m.

En todos ellos se mantuvieron constantes todas las variables de las

restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.5 a 5.8 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de algunas de las zeolitas producidas.

ii) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1).

A fin de determinar las condiciones de cristalización óptimas para geles de baja reactividad y alta concentración se realizaron 21 experimentos cinéticos variando las condiciones de la etapa de cristalización así como la composición del gel y manteniendo constantes las variables de las restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.9 a 5.13 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

iii) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de alta reactividad y baja concentración (GEL 2).

A fin de determinar las condiciones de cristalización óptimas para geles de alta reactividad y baja concentración se realizaron 16 experimentos cinéticos variando las condiciones de la etapa de cristalización así como la composición del gel y manteniendo constantes las variables de las restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.14 a 5.17 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

- Síntesis a baja temperatura.

Dado el interés en sintetizar una zeolita 13X de muy baja relación Si/Al se consideró interesante cristalizar geles de características similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración), disminuyendo la reac-

tividad y la temperatura de cristalización y aumentando la dilución, lo que permitiría reducir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel sin aparición de la zeolita 4A.

Con el fin de estudiar las propiedades de las zeolitas obtenidas a partir de estos geles, se realizaron 13 experimentos cinéticos de síntesis variando la temperatura de cristalización, la siembra y la composición del gel.

En las tablas 5.18 a 5.20 se resumen las condiciones de operación utilizadas en el proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas sintetizadas.

5.1.6. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES.

A fin de comprobar que las propiedades de las zeolitas obtenidas en sucesivas reacciones reutilizando las aguas madres previas, permanecen inalterables, se realizaron tres experimentos cinéticos de síntesis comparativos, utilizando en cada uno de ellos las aguas madres obtenidas en el anterior, manteniendo las variables de operación constantes en los valores óptimos seleccionados con el GEL 1.

En la tabla 5.21 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de la zeolita producida.

5.1.7. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO.

Para comprobar que el cambio de escala no plantea ningún problema en la fabricación de zeolita 13X a partir de este caolín, se realizaron dos reacciones de síntesis en la instalación de Planta Piloto, en las dos condiciones óptimas seleccionadas, utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación/volumen de reacción.

En la tabla 5.22 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada uno de los procesos de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

5.2 SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICE PRECIPITADA.

5.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.

Para seleccionar el procedimiento de formación del gel más adecuado para la obtención de zeolita 13X pura, se realizaron dos experimentos cinéticos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración, variando el momento de la adición del sílice precipitada respecto al resto de los reaccionantes.

En la tabla 5.23 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis.

5.2.2. FORMACION DEL GEL.

A fin de seleccionar las condiciones más adecuadas de formación del gel, se realizaron nueve experimentos cinéticos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración, variando la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de formación del gel, y manteniendo constantes las restantes variables.

En la tabla 5.24 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas.

5.2.3. ENVEJECIMIENTO.

Para determinar la influencia de las condiciones de envejecimiento del gel sobre el tipo de zeolita sintetizada, se realizaron ocho experimentos

cinéticos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración, sometidos a distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento, manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis.

En la tabla 5.25 se resumen los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación utilizadas en cada una de las etapas del proceso de síntesis y las capacidades de cambio de las zeolitas obtenidas de mayor cristalinidad.

5.2.4. CRISTALIZACION.

i) Optimación de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1).

A fin de determinar las condiciones de cristalización óptimas para geles de baja reactividad y alta concentración se realizaron 21 experimentos cinéticos variando las condiciones de la etapa de cristalización así como la composición del gel y manteniendo constantes las variables de las restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.26 a 5.31 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

ii) Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración).

A fin de determinar las condiciones de cristalización a bajas temperaturas, óptimas para geles de alta reactividad y baja concentración, se realizaron 13 experimentos cinéticos variando las condiciones de la etapa de cristalización así como la composición del gel y manteniendo constantes las variables de las restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.32 a 5.34 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

5.2.5. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES.

A fin de comprobar que las propiedades de las zeolitas obtenidas en sucesivas reacciones reutilizando las aguas madres previas, permanecen inalterables, se realizaron tres experimentos cinéticos de síntesis comparativos, utilizando en cada uno de ellos las aguas madres obtenidas en el anterior, manteniendo las variables de operación constantes en los valores óptimos seleccionados para geles de baja reactividad y alta concentración.

En la tabla 5.35 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de la zeolita producida.

5.2.6. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO.

Para comprobar que el cambio de escala no plantea ningún problema en la fabricación de zeolita 13X a partir de este caolín, se realizaron dos reacciones de síntesis en la instalación de Planta Piloto, en las dos condiciones óptimas seleccionadas, utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación/volumen de reacción.

En la tabla 5.36 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa de cada uno de los procesos de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

5.3 SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y ARCILLAS DE ELEVADA RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.3.1. SELECCION DE LA ARCILLA FUENTE ADICIONAL DE SILICE.

A fin de seleccionar entre las materias primas nacionales, las más adecuadas como fuente adicional de sílice del caolín P, para la obtención de

zeolita 13X, se realizaron síntesis comparativas utilizando Caolín P y una arcilla como fuente adicional de sílice. Las arcillas, al igual que el caolín, se activaron previamente por calcinación.

En la tabla 5.37 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis.

5.3.2. TRATAMIENTO PREVIO DE LA BENTONITA LOS TRANCOS.

A fin de determinar el tiempo mínimo de calcinación, para transformar completamente en amorfa la estructura cristalina de la Bentonita a cada temperatura, se realizaron cuatro series de calcinaciones a diferentes temperaturas variando en cada una de ellas el tiempo de calcinación.

En la tabla 5.38 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de calcinación utilizadas.

5.3.3. FORMACION DEL GEL.

A fin de seleccionar las condiciones más adecuadas de formación del gel, se realizaron once experimentos cinéticos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración, variando la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de formación del gel, y manteniendo constantes las restantes variables.

En la tabla 5.39 se resumen los resultados obtenidos así como las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas de mayor cristalinidad.

5.3.4. ENVEJECIMIENTO.

Para determinar la influencia de las condiciones de envejecimiento del gel sobre el tipo de zeolita sintetizada, se realizaron ocho experimentos cinéticos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración,

sometidos a distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento, manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis.

En la tabla 5.40 se resumen los resultados obtenidos, así como las condiciones de operación utilizadas en cada una de las etapas del proceso de síntesis y las capacidades de cambio de las zeolitas obtenidas de mayor cristalinidad.

5.3.5. CRISTALIZACION.

i) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1).

A fin de determinar las condiciones de cristalización óptimas para geles de baja reactividad y alta concentración se realizaron 19 experimentos cinéticos variando las condiciones de la etapa de cristalización así como la composición del gel y manteniendo constantes las variables de las restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.41 a 5.45 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

ii) Optimización de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración).

A fin de determinar las condiciones óptimas de cristalización a bajas temperaturas, para geles de alta reactividad y baja concentración se realizaron 6 experimentos cinéticos variando las condiciones de la etapa de cristalización así como la composición del gel y manteniendo constantes las variables de las restantes etapas de síntesis.

En las tablas 5.46 y 5.47 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

5.3.6. REUTILIZACION DE AGUAS MADRES.

A fin de comprobar que las propiedades de las zeolitas obtenidas en sucesivas reacciones reutilizando las aguas madres previas, permanecen inalterables, se realizaron tres experimentos cinéticos de síntesis comparativos, utilizando en cada uno de ellos las aguas madres obtenidas en el anterior, manteniendo las variables de operación constantes en los valores óptimos seleccionados para geles de baja reactividad y alta concentración.

En la tabla 5.48 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada etapa del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de la zeolita producida.

5.3.7. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO.

Para comprobar que el cambio de escala no plantea ningún problema en la fabricación de zeolita 13X a partir de este caolín, se realizó una reacción de síntesis en la instalación de Planta Piloto, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1, utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación/volumen de reacción.

En la tabla 5.49 se resumen las condiciones de operación utilizadas en cada una de las etapas del proceso de síntesis, los resultados obtenidos y las propiedades de las zeolitas producidas.

TABLA 5.1

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Experimentos previos. Adición del silicato sódico.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 400 \text{ r.p.m.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 3,5$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$Na_2O/SiO_2 = 1,4$; $H_2O/Na_2O = 40$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 48 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 90^\circ C$; $N_R = 400 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	Adición del silicato	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (%)}$
1.1	Al inicio de la formación del gel.	2,2	tr
		2,5	tr
		3	21
		4	$75 + P_c$
		5	$72 + P_c$
1.2	Al final de la formación del gel.	2	tr
		2,2	tr
		3	55
		4	90
		5	90

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.2

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de la temperatura de calcinación del caolín P.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu m$
calcinación brusca.

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 400 \text{ r.p.m.}$
 $SiO_2/Al_2O_3 = 3,5$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;
 $Na_2O/SiO_2 = 1,4$; $H_2O/Na_2O = 40$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 48 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 90^\circ C$; $N_R = 400 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_Q (^\circ C)$	$t_Q (\text{min})$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$	Si/Al	$C_I \left[\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g-zeolita}} \right]$
2.1	900	30	2	tr	-	-
			2,2	tr	-	-
			3	55	-	-
			4	90	-	-
			5	90	1,32	1,7
2.2	800	70	2,2	tr	-	-
			2,5	tr	-	-
			3,1	48	-	-
			4	88	-	-
			5	89	1,31	1,7
2.3	700	120	2,3	tr	-	-
			2,5	tr	-	-
			3	43	-	-
			4	87	-	-
			5	88	1,33	1,7

t_r : trazas

TABLA 5.2 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de la temperatura de calcinación del caolín P.

RESULTADOS						
Exp.	$T_Q (^{\circ}\text{C})$	$t_Q (\text{min})$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$	Si/Al	$C_I \left[\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita}} \right]$
2.4	600	250	2,2	tr	-	-
			2,5	tr	-	-
			3,2	35	-	-
			4	84	-	-
			5	84	1,32	1,6

t : trazas
r

TABLA 5.3

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de formación del gel.

CONDICIONES DE OPERACION	
Tratamiento previo:	molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min}$
Formación del gel:	$SiO_2/Al_2O_3 = 3,5$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$; $Na_2O/SiO_2 = 1,4$; $H_2O/Na_2O = 30$
Envejecimiento:	$T_E = 20^\circ C$; $t_E = 48 \text{ h}$.
Cristalización:	$T_R = 80^\circ C$; $N_R = 400 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS					
Exp.	$T_D (^\circ C)$	$t_D (h)$	$N_D (r.p.m.)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
3.1	70	1	125	2,7	tr
				3,5	tr
				4	55
				5	84
				6	85
3.2	70	1	250	2,7	tr
				3,4	tr
				4	72
				5	87
				6	89
3.3	70	1	500	3	tr
				3,4	tr
				4	73
				5	89
				6	90

t_r : trazas

TABLA 5.3 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T_D (°C)	t_D (h)	N_D (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
3.4	70	1	750	2,5	tr
				3,3	7
				4	75
				5	90
				6	90
3.5	50	1	500	3,5	tr
				4	tr
				5	10
				6	62
				6,5	62
3.6	50	2	500	2,8	tr
				3	tr
				4	20
				5	76
				6	80
				6,5	80
3.7	50	3	500	2,8	tr
				3	tr
				4	15
				5	75
				6	80
				6,5	80

 t_r : trazas

TABLA 5.3 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T_D (°C)	t_D (h)	N_D (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
3.8	60	1	500	3,3	tr
				3,5	tr
				4	7
				5	70
				6	78
				6,5	78
3.9	60	2	500	2,8	tr
				3	tr
				3,5	15
				4	70
				5	84
				6	88
3.10	60	3	500	6,5	88
				2,8	tr
				3	5
				4	74
				5	88
				6	89
3.11	70	0,5	500	6,5	89
				3,5	tr
				4	tr
				4,4	7
				5	60
				6	71
				6,5	71

t_r : trazas

TABLA 5.3 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T_D (°C)	t_D (h)	N_D (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
3.12	70	0,75	500	2,8	tr
				3,2	tr
				3,5	10
				4	60
				5	85
				6	90
				6,5	90
3.13	70	2	500	2	tr
				2,5	tr
				3	15
				4	79
				5	87
				6	84
3.14	70	3	500	2	tr
				2,5	tr
				3	20
				4	75
				5	82
				6	77
3.15	80	1	500	2	tr
				2,5	tr
				3,5	20
				4	50
				5	75
				6	75

t : trazas
r

TABLA 5.3 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T_D (°C)	t_D (h)	N_D (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
3.16	80	2	500	2	tr
				2,5	tr
				3	8
				4	$56 + P_c$
				5	$69 + P_c$
				5,5	$60 + P_c$
3.17	80	3	500	2	tr
				2,5	tr
				3	15
				4	$61 + P_c$
				5	$54 + P_c$

PROPIEDADES				
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}} \right)$
3.1	6	85	1,21	1,8
3.2	6	89	1,21	2,0
3.3	6	90	1,22	2,0
3.4	6	90	1,21	2,0
3.6	6	80	1,21	1,7
3.9	6	88	1,21	1,9
3.12	6	90	1,20	2,0
3.13	5	87	1,20	1,9
3.14	5	89	1,21	1,7
3.15	6	75	-	1,5

t : trazas; P : zeolita P cúbica

TABLA 5.4

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de envejecimiento.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 3,5$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$Na_2O/SiO_2 = 1,4$; $H_2O/Na_2O = 30$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 400 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_E (^\circ C)$	$t_E (h)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
4.1	20	48	3,5	tr
			3,8	tr
			4,7	25
			5,2	85
			6	90
			6,5	90
4.2	20	24	3,8	tr
			4	tr
			5	30
			6	90
			6,5	90
4.3	20	12	3,8	tr
			4,2	tr
			5,2	15
			6	85
			6,5	90
			7	90

t_r : trazas

TABLA 5.4 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de envejecimiento.

RESULTADOS				
Exp.	T_E (°C)	t_E (h)	t_R (h)	x_c (%)
4.4	20	9	4,5	tr
			4,8	tr
			5,4	8
			6	$61 + t_r P_t$
			6,5	$72 + t_r P_t$
			7	$67 + t_r P_t + t_r P_c$
4.5	20	6	4,5	tr
			5	tr
			5,7	5
			6,3	$50 + t_r P_t$
			6,7	$64 + t_r P_t$
			7	$61 + t_r P_t + 5\% P_c$
4.6	30	24	4	tr
			4,2	tr
			5,5	70
			6,5	$87 + t_r P_t$
			7	$84 + t_r P_t + t_r P_c$
4.7	30	12	4,8	tr
			5	tr
			5,3	5
			6	$67 + t_r P_t$
			6,5	$75 + t_r P_t + t_r P_c$
			7	$68 + t_r P_t + 7\% P_c$

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.4 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de envejecimiento.

RESULTADOS				
Exp.	T_E (h)	t_E (h)	t_R (h)	x_c (%)
4.8	30	9	4,8	tr
			5	tr
			6,1	$60 + t_r P_t$
			6,5	$70 + t_r P_t + t_r P_c$
			7	$62 + 8\% P_c$
4.9	30	6	5	tr
			5,5	tr
			6,2	$45 + t_r P_t$
			6,5	$56 + t_r P_t + 10\% P_c$
			7	$49 + t_r P_t + 15\% P_c$
4.10	40	24	4	tr
			4,3	tr
			5	$30 + t_r P_t + t_r P_c$
			6	$32 + t_r P_t + 5\% P_c$
			7	$29 + t_r P_t + 9\% P_c$
4.11	40	12	4	tr
			4,5	tr
			5	$25 + t_r P_t + t_r P_c$
			6	$22 + t_r P_t + 6\% P_c$
			7	$20 + t_r P_t + 14\% P_c$

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.4 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de envejecimiento.

PROPIEDADES				
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}} \right)$
4.1	6	90	1,20	2,0
4.2	6	90	1,20	2,0
4.3	6,5	90	1,21	2,0
4.4	6,5	$72 + t_r P_t$	-	1,6
4.6	5,5	70	1,22	1,7
4.7	6	$67 + t_r P_t$	-	1,5

t_r : trazas; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.5

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$
 $K_2O / (Na_2O + K_2O) = 0$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 90^\circ C$; $N_R = 750 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2 / Al_2O_3	Na_2O / SiO_2	H_2O / Na_2O	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
5.1	4,5	1,8	50	3	0
				4	10
				5	35 + 5% P_c
				6	25 + 30% P_c
5.2	4,5	1,8	30	1	0
				2	23 + tr A
				3	62 + 5% A
5.3	4,5	1	50	6	tr P_t
				6,5	10% P_t
				7	8% P_t + 25% P_c

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal; A: zeolita 4A

TABLA 5.5 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

RESULTADOS					
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
5.4	4,5	1	30	2	tr
				2,4	tr
				3	7
				4	40
				5	80 + 6% P_c
				5,2	80 + 8% P_c
5.5	2,9	1,8	50	2	tr + tr A
				3	20 + 15% A + 11% P_c
				4	28 + 8% A + 19% P_c
				5	25 + 6% A + 22% P_c
5.6	2,9	1,8	30	2	18 + 25% A
				3	23 + 20% A
				4	30 + 20% A
5.7	2,9	1	50	5	10% P_t
				6	8% P_t + 10% P_c
				7	tr P + 20% P_c
5.8	2,9	1	30	1,7	tr
				2	tr
				3	58 + 9% A
				4	86 + 8% A
				4,3	85 + 9% A

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal; A : zeolita 4A

TABLA 5.5 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	$\bar{dp}(\mu m)$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
5.2	3	62 + 5% A	9,9	-	1,6	0,5	94
5.4	5	80 + 6% P _c	9,8	1,23	1,8	0,8	93
5.8	4	86 + 8% A	9,6	1,18	2,0	0,9	94

P_c : zeolita P cúbica; A : zeolita 4A

TABLA 5.6

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$
 $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 90^\circ C$; $N_R = 125 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
6.1	4,5	1,8	50	2,8	tr
				3	tr
				4	11
				5	56 + 4% P_c
				6	80 + 12% P_c
				6,3	80 + 19% P_c
6.2	4,5	1,8	30	1	tr
				2	18 + tr A
				3	56 + 6% A
6.3	4,5	1	50	6	tr + tr P_t
				7	12% P_t + tr P_c
				8	23% P_c

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal; A: zeolita 4A

TABLA 5.6 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de las condiciones de cristalización.

RESULTADOS					
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
6.4	4,5	1	30	2	tr
				2,4	tr
				3	10
				4	45
				5	85 + tr P_c
				5,2	86 + tr P_c
6.5	2,9	1,8	50	2,5	tr
				3	tr
				4,8	52 + tr A
				5,5	88 + 4% A
				6	87 + 7% A
6.6	2,9	1,8	30	2	16 + 18% A
				3	24 + 18% A
				4	35 + 21% A
6.7	2,9	1	50	5	tr + tr P_t
				6,5	9% P_t + 6% P_c
				7	tr P_t + 18% P_c
6.8	2,9	1	30	1,8	tr
				2	tr + tr A
				3	44 + 11% A
				4	83 + 10% A
				4,3	84 + 12% A

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal; A: zeolita 4A

TABLA 5.6 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μ m)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
6.1	6	80 + 12% P _c	12,3	-	-	-	93
6.4	5	85 + tr P _c	10,1	-	-	-	95
6.5	5,5	88 + 4% A	11,8	1,19	2,1	1,1	94
6.8	4	83 + 10% A	9,6	-	2,0	0,8	95

t_R : trazas; P_c: zeolita P cúbica; A: zeolita 4A

TABLA 5.6 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
6.1	6	80 + 12% P _c	12,3	-	-	-	93
6.4	5	85 + tr P _c	10,1	-	-	-	95
6.5	5,5	88 + 4% A	11,8	1,19	2,1	1,1	94
6.8	4	83 + 10% A	9,6	-	2,0	0,8	95

t_R : trazas; P_c: zeolita P cúbica; A: zeolita 4A

TABLA 5.7

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$
 $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 70^\circ C$; $N_R = 750 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
7.1	4,5	1,8	50	24	tr
				26	18 + tr P_c
				28	32 + 10% P_c
7.2	4,5	1,8	30	4	tr
				6	12
				7	28
				8	40
7.3	4,5	1	50	13	tr P_t
				14	5% P_t
				16	10% P_t + tr P_c
				18	15% P_t + 5% P_c
				20	2% P_t + 30% P_c
				22	30% P_c
7.4	4,5	1	30	10	tr
				11	18
				12	45

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.7 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de las condiciones de cristalización.

RESULTADOS					
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
7.5	2,9	1,8	50	12	tr
				13	tr
				15	42
				17	91
				18	91
7.6	2,9	1,8	30	4	tr + tr A
				5	23 + 20% A
				6	29 + 16% A
7.7	2,9	1	50	17	tr P_t
				18	10% P_t + 6% P_c
7.8	2,9	1	30	9	tr + tr P_t
				10	18 + tr P_t
				11	24 + 8% P_t

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$	Ca^{2+} Mg^{2+}	
7.2	8	40	-	-	1,5	0,4	95
7.4	12	45	-	-	1,5	0,4	93
7.5	17	91	11,7	1,22	1,9	0,8	95

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal; A: zeolita 4A

TABLA 5.8

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Selección de las condiciones de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 70^\circ C$; $N_R = 125 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O	$t_R \text{ (h)}$	$x_o \text{ (\%)}$
8.1	4,5	1,8	50	24	tr
				26	24
				28	38
8.2	4,5	1,8	30	4	tr
				6	19
				7	44
8.3	4,5	1	50	16	16% P_t
				18	20% P_t + tr P_o
8.4	4,5	1	30	10	8
				11	21
				12	41

t_r : trazas; P_o : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.8 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Selección de las condiciones de cristalización.

RESULTADOS					
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
8.5	2,9	1,8	50	12	tr
				13	8
				15	53
				17	92
				18	92
8.6	2,9	1,8	30	4	tr + 6% A
				5	12 + 18% A
				6	18 + 20% A
8.7	2,9	1	50	17	10% P_t
				18	20% P_t
8.8	2,9	1	30	8	tr
				9	10
				10	45
				12	88
				12,5	88

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$	Ca^{2+} Hg^{2+}	
8.5	17	92	11,5	1,14	2,0	1,1	94
8.8	12	88	8,8	1,15	1,9	0,9	94

 t_R : trazas; P_t : zeolita P tetragonal; A: zeolita 4A

TABLA 5.9

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R y de la velocidad de agitación, N_R .

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 30$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_R (^\circ C)$	$N_R (\text{r.p.m.})$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$
9.1	70	125	8	tr
			9	10
			10	45
			12	88
			12,5	88
9.2	80	125	3	tr
			4	8
			5	30
			6	82
			7	94
			8	94

t_R : trazas

TABLA 5.9 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R y de la velocidad de agitación, N_R .

RESULTADOS				
Exp.	T_R (°C)	N_R (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
9.3	85	125	2	tr
			3	10 + tr A
			4	36 + 8% A
			5,5	80 + 12% A
			6,5	
9.4	80	250	3	tr
			4	10
			5	34
			6	83
			7	93
			8	93
9.5	80	500	3	tr
			4	6
			5	24
			6	74
			7	86
			8	86

t_R : trazas; A : zeolita 4A

TABLA 5.9 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R y de la velocidad de agitación, N_R .

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μ m)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Mg}^{2+}$		L (%)
9.1	12	88	8,8	1,15	1,9	0,9	94
9.2	7	94	9,5	1,15	2,1	1,2	93
9.3	5,5	80 + 12% A	-	-	2,2	0,8	93
9.4	7	93	9,8	1,15	2,1	1,2	94
9.5	7	86	9,6	1,15	2,0	1,1	94

A: zeolita 4A

TABLA 5.10

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu\text{m}$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ *Formación del gel:* $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ *Envejecimiento:* $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$ *Cristalización:* $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
10.1	2,9	3	tr
		4	10
		5	34
		6	83
		7	93
		8	93
10.2	2,8	3	tr
		4	10
		5	30 + tr A
		6	76 + 6% A
		7	80 + 12% A
		8	80 + 14% A

 t_r : trazas; A : zeolita 4A

TABLA 5.10 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

RESULTADOS			
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	t_R (h)	x_c (%)
10.3	2,7	3	tr
		4	12 + 3% A
		5	27 + 10% A
		6	60 + 15% A
		7	72 + 18% A
		8	71 + 21% A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{nmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Hg}^{2+}$		L(%)
10.1	7	93	9,8	1,15	2,1	1,2	94
10.2	7	80 + 12% A	-	-	2,3	0,9	93
10.3	7	72 + 18% A	-	-	2,3	0,8	93

 t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.11

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ *Formación del gel:* $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ *Envejecimiento:* $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$ *Cristalización:* $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
11.1	0,9	3	tr
		4	8
		5	30
		6	75
		7	88
		8	88
11.2	1,0	3	tr
		4	10
		5	34
		6	83
		7	93
		8	93

 t_r : trazas

TABLA 5.11 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

RESULTADOS			
Exp.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	t_R (h)	x_c (%)
11.3	1,1	3	tr
		4	12 + tr A
		5	36 + tr A
		6	80 + 5% A
		7	84 + 8% A
		8	83 + 9% A
11.4	1,2	3	tr
		4	14 + tr A
		5	30 + 6% A
		6	78 + 10% A
		7	80 + 12% A
		8	81 + 15% A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{dp} (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
11.1	7	88	10,1	1,16	2,0	1,1	94
11.2	7	93	9,8	1,15	2,1	1,2	94
11.3	7	84 + 8% A	-	-	2,1	1,1	93
11.4	7	80 + 12% A	-	-	2,2	1,0	94

 t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.12

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ *Formación del gel:* $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$ $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1$ *Envejecimiento:* $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$ *Cristalización:* $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	H_2O/Na_2O	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
12.1	30	3	tr
		4	10
		5	34
		6	83
		7	93
		8	93
12.2	32	4	tr
		5	13
		6	42
		7	78
		8	92
		9	92

t: trazas
r

TABLA 5.12 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O

RESULTADOS			
Exp.	H_2O/Na_2O	t_R (h)	x_c (%)
12.3	34	4,5	tr
		5,5	15
		6,5	40
		7,5	76
		8,5	91
		9,5	91
12.4	36	5	tr
		6	12
		7	38
		8	71
		9	82
		9,5	82

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ Ca^{2+} Mg^{2+}		L(%)
12.1	7	93	9,8	1,15	2,1	1,2	94
12.2	8	92	10,2	1,16	2,1	1,2	93
12.3	8,5	91	11,0	1,17	2,0	1,1	93
12.4	9	82	11,4	1,17	1,9	0,8	94

 t_R : trazas

TABLA 5.13

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcinaación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1$; $H_2O/(Na_2O + K_2O) = 32$ Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$ Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
13.1	0,2	5	10% P_c
		6	22% P_c
		7	70% P_c
		7,5	89% P_c
13.2	0,15	5	6 + tr P_c
		6	20 + 6% P_c
		7	50 + 12% P_c
		7,5	52 + 20% P_c
		8	53 + 22% P_c
13.3	0,1	4	tr
		5	12
		6	40
		7	87
		7,5	93
		8	92

 t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.13 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

RESULTADOS			
Exp.	$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	t_R (h)	x_c (%)
13.4	0,08	4	tr
		5	10
		6	35
		7	85
		7,5	92
		8	92
13.5	0,05	4	tr
		5	9
		6	34
		7	84
		7,5	91
		8	91

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	$\bar{d}_p(\mu m)$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
13.2	7,5	52 + 20 P _c	11,0	-	-	-	-
13.3	7,5	93	10,4	1,08	2,4	1,4	94
13.4	7,5	92	10,2	1,10	2,3	1,3	94
13.5	7,5	91	10,2	1,10	2,3	1,3	93

 t_R : trazas; P_c: zeolita P cúbica

TABLA 5.14

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R y de la velocidad de agitación, N_R .

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1,8$; $H_2O/Na_2O = 50$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_R (^\circ C)$	$N_R (\text{r.p.m.})$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$
14.1	70	125	12	tr
			13	8
			15	53
			17	92
			18	92
14.2	75	125	9	tr
			10	6 + tr A
			12	38 + 6% A
			14	80 + 12% A
			15	80 + 13% A
14.3	80	125	7	tr
			8	12 + tr A + tr P_t
			9	40 + 6% A + tr P_t
			10	52 + 8% A + tr P_t
			11	50 + 9% A + tr P_t

t_r : trazas; A : zeolita 4A; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.14 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R y de la velocidad de agitación, N_R .

RESULTADOS				
Exp.	T_R (°C)	N_R (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
14.4	70	250	12	tr
			13	6
			15	50
			17	91
			18	91
14.5	70	500	12	tr
			13	9
			15	43 + tr P_c
			17	80 + tr P_c
			18	79 + tr P_c

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$	$\begin{matrix} \text{Ca}^{2+} & \text{Mg}^{2+} \end{matrix}$	
14.1	17	92	11,5	1,14	2,0	1,1	94
14.2	14	80 + 12% A	-	-	2,2	1,0	93
14.3	10	52 + 8% A + tr P_t	-	-	1,6	0,3	91
14.4	17	91	11,8	1,15	2,1	1,2	93
14.5	17	80 + 6% P_c	13,2	-	1,8	0,6	92

t_R : trazas; A: zeolita 4A; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.15

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu\text{m}$ calcínación brusca: $T_0 = 900^\circ\text{C}$; $t_0 = 30 \text{ min.}$ Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,8$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$ Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$ Cristalización: $T_R = 70^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$
15.1	2,9	12	tr
		13	6
		15	51
		17	91
		18	91
15.2	2,8	12	tr
		13	5 + tr A
		15	35 + 10% A
		17	78 + 12% A
		18	75 + 16% A
15.3	2,7	12	tr
		13	6 + tr A
		15	30 + 16% A
		17	69 + 20% A
		18	68 + 21% A

t : trazas; A : zeolita 4A

TABLA 5.15 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
15.1	17	91	11,8	1,15	2,1	1,2	93
15.2	17	78 + 12% A	-	1,16	2,1	0,9	93
15.3	17	69 + 20% A	-	-	2,2	0,7	93

A: zeolita 4A

TABLA 5.16

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$ Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$ Cristalización: $T_R = 70^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
16.1	1,7	12	tr
		13	4
		15	48
		17	90
		18	90
16.2	1,8	12	tr
		13	6
		15	51
		17	91
		18	91
16.3	1,9	12	tr
		13	7
		14,5	55
		16,5	92
		17,5	92

 t_r : trazas

TABLA 5.16 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

RESULTADOS			
Exp.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	t_R (h)	x_c (%)
16.4	2,0	11,5	tr
		12,5	7 + tr A
		14	46 + 7% A
		15,5	80 + 8% A
		16,5	80 + 8% A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{dp} (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Mg}^{2+}$		L (%)
16.1	17	90	12,2	1,16	2,1	1,2	93
16.2	17	91	11,8	1,15	2,1	1,2	93
16.3	16,5	92	12,2	1,12	2,2	1,3	93
16.4	16,5	80 + 8% A	11,8	-	2,1	1,0	92

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.17

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$ $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1,9$ Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$ Cristalización: $T_R = 70^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	H_2O/Na_2O	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
17.1	52	12	tr
		13	tr
		15	39
		16,5	81
		17,5	89
		18	89
17.2	50	12	tr
		13	7
		15	55
		16,5	92
		17,5	92
17.3	48	12	tr
		13	12
		14,5	59
		16	92
		17	92

 t_r : trazas

TABLA 5.17 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O

RESULTADOS			
Exp.	H_2O/Na_2O	t_R (h)	x_c (%)
17.4	46	11	tr
		12	10 + tr A
		13	31 + tr A
		14,5	72 + tr A
		15,5	70 + tr A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{dp} (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca ²⁺	Hg ²⁺	
17.1	17,5	89	12,0	1,13	2,1	1,2	92
17.2	16,5	92	12,2	1,12	2,2	1,3	93
17.3	16	92	12,0	1,12	2,2	1,3	93
17.4	15,5	72 + trA	11,5	-	1,9	0,8	92

 t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.18

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la siembra.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $T_R = 50^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 70$

RESULTADOS

Exp.	I (%)	t_R (h)	x_c (%)
18.1	0	45	tr
		55	tr
		65	tr
		75	5
18.2	5	45	tr
		50	tr
		57	44
		65	94
		70	94
18.3	10	45	tr
		50	tr
		57	42
		65	93
		70	93

t : trazas
r

TABLA 5.18 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la siembra.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Mg}^{2+}$		L (%)
18.2	65	94	9,0	1,06	2,5	1,5	95
18.3	65	93	9,3	1,06	2,5	1,5	95

TABLA 5.19

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura
de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5\%$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 70$

RESULTADOS

Exp.	$T_R (^\circ C)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
19.1	50	45	tr
		50	6
		57	44
		65	94
		70	94
19.2	60	34	tr
		39	12
		42	45
		48	95
		55	95
19.3	65	16	tr
		18	7
		21	30 + 6% A
		24	78 + 10% A
		26	77 + 13% A

t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.19 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura
de cristalización.

RESULTADOS			
Exp.	T_R (°C)	t_R (h)	x_c (%)
19.4	60/80	15/2	tr
		15/3	6
		15/4	40
		15/5	94
		15/6	94
19.5	60/80	12/2	tr
		12/3	tr
		12/4	28
		12/5	93
		12/6	93
19.6	60/80	10/2	tr
		10/3	tr
		10/4	20
		10/5	82
		10/6	84

t_R : trazas

T_R : 60/80°C y t_R : 15/2 indican que el gel se sometió a 60°C durante 15 h y a 80°C durante 2 h.

TABLA 5.19 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura
de cristalización.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_o (%)	\bar{dp} (μ m)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\overline{\text{mmol}}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
19.1	65	94	9,0	1,06	2,5	1,5	95
19.2	45	95	8,9	1,06	2,5	1,5	95
19.3	24	78 + 10% A	-	-	2,5	1,1	94
19.4	15/5	94	8,8	1,06	2,5	1,5	95
19.5	12/5	93	9,1	1,06	2,5	1,5	95
19.6	10/5	82	8,5	-	2,2	1,0	94

t_r : trazas; A: zeolita 4A

T_R : 60/80°C y t_R : 15/5 indican que el gel se sometió a 60°C durante 15 h y a 80°C durante 5 h.

TABLA 5.20

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la composición del gel

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $T_R = 60/80^\circ C$; $t_R(60^\circ C) = 12 \text{ h.}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$;

$I = 5\%$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
20.1	2,6	1,5	70	2	tr
				3	4
				4	25 + tr A
				5	83 + 10% A
				6	82 + 13% A
20.2	2,7	1,6	70	2	tr
				3	5
				4	30 + tr A
				5	89 + 5% A
				6	88 + 7% A
20.3	2,7	1,5	65	1	tr
				2	6
				3	45
				4	94
				5	94
20.4	2,7	1,5	60	1	tr
				2	12 + tr A
				3	35 + 6% A
				4	78 + 9% A
				5	77 + 9% A

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.20 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la composición del gel

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	$\bar{d}_p(\mu m)$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
20.1	5	83 + 10% A	8,7	-	2,5	1,2	94
20.2	5	89 + 5% A	8,6	-	2,5	1,3	94
20.3	4	94	8,8	1,06	2,5	1,5	95
20.4	4	78 + 9% A	9,0	-	2,4	1,1	93

A: zeolita 4A

TABLA 5.21

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Reutilización de aguas madres (GEL 1).

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 1$;

$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 32$; $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0,1$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	Reacción	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
21.1	1	4	tr
		5	10
		6	40
		7	84
		8	91
		8,5	91
21.2	2	4	tr
		5	11
		6	38
		7	85
		8	90
		8,5	90
21.3	3	4	tr
		5	10
		6	42
		7	86
		8	91
		8,5	91

TABLA 5.21 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Reutilización de aguas madres (GEL 1).

PROPIEDADES						
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ Ca ²⁺ Mg ²⁺	
21.1	8	91	10,2	1,08	2,4	1,4
21.2	8	90	10,1	1,09	2,4	1,4
21.3	8	91	10,2	1,09	2,4	1,4
Exp.	mol Fe ³⁺ /l en aguas madres		mol Fe ³⁺ /l teóricos		L (%)	
21.1	$1,2 \cdot 10^{-4}$		$8,80 \cdot 10^{-3}$		94	
21.2	$1,1 \cdot 10^{-4}$		$1,76 \cdot 10^{-2}$		94	
21.3	$1,3 \cdot 10^{-4}$		$2,64 \cdot 10^{-2}$		93	

TABLA 5.22

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Extrapolación a planta piloto.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
calcínación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

GEL 1:

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$
 $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1$;
 $H_2O/(Na_2O + K_2O) = 32$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,1$
 Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$
 Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 70 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

GEL 2 (BAJA TEMPERATURA):

Cristalización: $T_R = 60/80^\circ C$; $t_R(60^\circ C) = 12 \text{ h.}$
 $N_R = 70 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$
 $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;
 $SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 65$

RESULTADOS

Experimento	GEL	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
22.1	1	4	tr
		5	8
		6,3	48
		7,2	85
		8	92
		8,5	92
22.2	2 (baja temperatura)	13	tr
		14	tr
		15	40
		16	95
		17	95

TABLA 5.22 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.
Extrapolación a planta piloto.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	
22.1	8	92	9,8	1,08	2,4	1,4	95
22.2	4	95	8,3	1,06	2,5	1,5	95

TABLA 5.23

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada.
Experimentos previos. Adición de la sílice.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$H_2O/Na_2O = 32$; $Na_2O/SiO_2 = 1$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 48 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	Adición de la sílice	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
23.1	Al inicio de la formación del gel.	2,8	tr
		3,2	8
		4	43
		5	89
		6	95
		6,5	95
23.2	Al final de la formación del gel.	3	tr
		3,2	5
		4	39
		5	74
		6	80
		6,5	80

t_r : trazas

TABLA 5.24

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Selección de las condiciones de formación del gel.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min}$

Formación del gel: $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 30$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 48 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_D (^\circ C)$	$t_D (h)$	$N_D (r.p.m.)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
24.1	70	1	125	3	tr
				3,5	tr
				4	30
				5	79
				6	82
				6,5	82
24.2	70	1	250	2,8	tr
				3	tr
				4	38
				5	88
				6	89
24.3	70	1	500	2,8	tr
				3	tr
				4	43
				5	89
				6	95
				6,5	95

t_r : trazas

TABLA 5.24 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T _D (°C)	t _D (h)	N _D (r.p.m.)	t _R (h)	x _c (%)
24.4	70	1	750	2,8	tr
				3	tr
				4	42
				5	88
				6	94
				6,5	94
24.5	70	0,75	500	2,8	tr
				3,2	tr
				4	18
				5	64
				6	72
				6,5	72
24.6	70	2	500	2,8	tr
				3	tr
				4	41
				5	87
				6	95
				6,5	95
24.7	80	0,75	500	2,8	tr
				3	tr
				4	30
				5	70
				6	79
24.8	80	1	500	3,2	tr
				4	32
				5	80
				6	89
				6,5	89

t_r: trazas

TABLA 5.24 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	$T_D (^{\circ}\text{C})$	$t_D (\text{h})$	$N_D (\text{r.p.m.})$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$
24.9	80	2	500	3	tr
				3,7	tr
				4,4	14 + P_c
				5	50 + P_c
				6	65 + P_c
				6,5	63 + P_c

PROPIEDADES					
Exp.	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}} \right)$	
24.1	6	82	1,15	1,8	
24.2	6	89	1,16	1,9	
24.3	6	95	1,15	2,1	
24.4	6	94	1,15	2,1	
24.5	6	72	1,16	1,6	
24.6	6	95	1,14	2,1	
24.7	6	79	1,16	1,7	
24.8	6	89	1,16	1,9	
24.9	6	65 + P_c	1,16	1,4	

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.25

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Selección de las condiciones de envejecimiento.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 32$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_E (^\circ C)$	$t_E (h)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
25.1	20	24	2,8	tr
			3	tr
			4	24
			5	86
			6	95
			6,5	95
25.2	20	18	2,9	tr
			3	tr
			4	22
			5	81
			6	95
			6,5	95
25.3	20	15	3	tr
			3,5	4
			4	14
			5	67
			6	81
			6,5	82

TABLA 5.25 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Selección de las condiciones de envejecimiento.

RESULTADOS				
Exp.	T_E (°C)	t_E (h)	t_R (h)	x_c (%)
25.4	20	12	3	tr
			3,5	tr
			4	10
			5	60
			6	68
			6,5	68
25.5	20	6	3	tr
			3,5	tr
			4	$8 + t_r P_t$
			5	$48 + P_t$
			6	$57 + P_t + 8\% P_c$
			6,5	$53 + 12\% P_c$
25.6	30	24	2,8	tr
			3	tr
			3,3	5
			4	30
			5	$75 + t_r P_t$
			5,5	$74 + t_r P_t + t_r P_c$
25.7	30	18	2,9	tr
			3	tr
			3,5	5
			4,2	$17 + P_t$
			5	$70 + P_t + t_r P_c$
			5,5	$68 + P_t + 4\% P_c$

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.25 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Selección de las condiciones de envejecimiento.

RESULTADOS				
Exp.	T_E (°C)	t_E (h)	t_R (h)	x_c (%)
25.8	30	12	3	tr
			3,5	tr
			4	4
			5	$20 + P_t$
			5,5	$64 + P_t + t_r P_c$
			6	$59 + 10\% P$

PROPIEDADES				
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}} \right)$
25.1	6	95	1,15	2,1
25.2	6	95	1,15	2,1
25.3	6	81	1,15	1,9
25.4	6	68	1,16	1,6
25.6	5,5	$74 + \text{tr } P_t + \text{tr } P_c$	--	1,4
25.7	5,5	$68 + P_t + 4\% P_c$	--	1,1

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica; P_t : zeolita P tetragonal

TABLA 5.26

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
 Optimización de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la velocidad de agitación, N_R .

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O / (Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2 / Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O / SiO_2 = 1$; $H_2O / Na_2O = 32$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	N_R (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
26.1	125	2,8	tr
		3	tr
		4	24
		5	77
		6	83
		6,5	83
26.2	250	2,8	tr
		3	3
		4	22
		5	81
		6	95
		6,5	95

t_r : trazas

TABLA 5.26 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la velocidad de agitación, N_R .

RESULTADOS			
Exp.	N_R (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
26.3	500	2,8	tr
		3	5
		4	24
		5	87
		6	78
		7	93
		7,5	92
26.4	750	2,8	tr
		3	6
		4	22
		5	85
		6	75
		7	92
		7,5	92

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μ m)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
26.1	6	83	12,3	1,16	1,8	0,9	94
26.2	6	95	11,6	1,15	2,1	1,2	95
26.3	5	85	11,3	1,15	1,9	1,0	94
"	7	93	--	1,18	1,9	0,9	94
26.4	5	87	11,4	1,15	2,0	1,1	95
"	7	93	--	1,18	1,9	0,9	94

TABLA 5.27

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R .

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ *Formación del gel:* $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$ $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 32$ *Envejecimiento:* $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 18 \text{ h.}$ *Cristalización:* $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_R (^\circ C)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
27.1	75	3	tr
		4	tr
		5	8
		7	51
		9	90
		10	90
27.2	80	2,8	tr
		3	tr
		4	22
		5	81
		6	95
		7	95

 t_r : trazas

TABLA 5.27 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R .

RESULTADOS			
Exp.	T_R (°C)	t_R (h)	x_c (%)
27.3	85	2,3	tr
		2,5	tr
		3	17 + tr A
		4	53 + 8% A
		5	84 + 10% A
		6	82 + 13% A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	
27.1	9	90	10,9	1,14	2,1	1,1	95
27.2	6	95	11,6	1,15	2,1	1,2	95
27.3	5	84 + 10% A	12,3	1,17	2,2	0,9	94

 t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.28

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $\text{dp} < 40 \mu\text{m}$

calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 32$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
28.1	2,9	2,8	tr
		3	tr
		4	22
		5	81
		6	95
		6,5	95
28.2	2,8	2,8	tr
		3	6 + tr A
		4	18 + tr A
		5	70 + 7% A
		6	82 + 9% A
		6,5	80 + 11% A

t_r : trazas; A : zeolita 4A

TABLA 5.28 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

RESULTADOS			
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	t_R (h)	x_c (%)
28.3	2,7	2,8	tr
		3	5 + 3% A
		4	13 + 8% A
		5	58 + 10% A
		6	68 + 14% A
		6,5	65 + 15% A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	$\bar{d}_p(\mu\text{m})$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Mg}^{2+}$		L(%)
28.1	6	95	11,6	1,15	2,1	1,2	95
28.2	6	82 + 9% A	--	1,16	2,3	0,9	94
28.3	6	68 + 14% A	--	1,17	2,3	0,5	94

t_R : trazas; A : zeolita 4A

TABLA 5.29

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu\text{m}$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 32$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
29.1	1,0	2,8	tr
		3	tr
		4	22
		5	81
		6	95
		6,5	95
29.2	1,1	2,6	tr
		2,9	tr
		3	8
		4	40
		5	87
		6	95
		6,5	95

t_R : trazas

TABLA 5.29 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

RESULTADOS			
Exp.	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	t_R (h)	x_c (%)
29.3	1,2	2,8	tr
		3	4 + tr A
		4	32 + tr A
		5	74 + tr A
		6	81 + tr A
		6,5	79 + tr A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ Ca^{2+} Mg^{2+}		L(%)
29.1	6	95	11,6	1,15	2,1	1,2	95
29.2	6	95	11,3	1,13	2,2	1,3	94
29.3	6	81 + tr A	--	--	1,9	0,9	94

t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.30

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1,1$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	H_2O/Na_2O	$t_R \text{ (h)}$	$x_o \text{ (\%)}$
30.1	30	1,8	tr
		2	tr
		2,8	15
		3,5	39
		4,5	81
		5,5	92
		6	92
30.2	32	2,6	tr
		2,9	tr
		3,1	5
		4	40
		5	87
		6	95
		6,5	95

t_r : trazas

TABLA 5.30 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

RESULTADOS			
Exp.	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
30.3	34	3	tr
		3,5	tr
		4,3	11
		5	39
		6	84
		7	93
		8	93

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
30.1	5,5	92	9,6	1,12	2,2	1,3	95
30.2	6	95	11,3	1,13	2,2	1,3	94
30.3	7	93	12,7	1,13	2,2	1,3	94

 t_R : trazas

TABLA 5.31

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
 Optimización de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcínación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1,1$;

$H_2O/(Na_2O + K_2O) = 30$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
31.1	0,2	3	6% P_c
		4	13% P_c
		5	28% P_c
		6	43% P_c
31.2	0,15	2,8	tr
		3,5	5 + tr P_c
		4	18 + tr P_c
		5	48 + 8% P_c
		6	51 + 9% P_c
		6,5	50 + 12% P_c

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.31 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

RESULTADOS			
Exp.	$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	t_R (h)	x_c (%)
31.3	0,1	2,8	tr
		3,6	12
		4	39
		5	84
		6	95
		6,5	95
31.4	0,08	2,8	tr
		3,7	16
		4	35
		5	80
		6	92
		6,5	91
31.5	0,05	2,8	tr
		3,8	15
		4	34
		5	78
		6	91
		6,5	90

 t_r : trazas

TABLA 5.31 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{dp} (μm)	Si/Al	$C_1 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca^{2+}	Mg^{2+}	
31.2	6	51 + 9% P_c	11,5	--	1,6	0,7	93
31.3	6	95	11,1	1,08	2,3	1,3	94
31.4	6	92	10,4	1,09	2,3	1,3	94
31.5	6	91	10,1	1,11	2,1	1,3	94

 P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.32

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la siembra.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $T_R = 50^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 70$

RESULTADOS

Exp.	I (%)	t_R (h)	x_c (%)
32.1	0	45	-
		55	-
		65	tr
32.2	5	45	tr
		50	tr
		55	27
		65	84
		70	84
32.3	10	45	tr
		46	tr
		53	32
		63	85
		70	84

t_r : trazas

TABLA 5.32 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la siembra.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
32.2	65	84	10,1	1,07	2,3	1,3	95
32.3	63	85	10,7	1,07	2,3	1,3	95

TABLA 5.33

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura
de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5\%$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 70$

RESULTADOS

Exp.	$T_R (^\circ C)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
33.1	50	45	tr
		48	tr
		50	tr
		55	27
		65	84
		70	84
33.2	60	35	tr
		37	tr
		40	8
		45	36
		52	85
		56	85
33.3	65	16	tr
		18	tr
		22	18 + tr A
		24	32 + 15% A
		26	30 + 18% A

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.33 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura y
del tiempo de cristalización.

RESULTADOS			
Exp.	T_R (°C)	t_R (h)	x_c (%)
33.4	60/80	15/2	tr
		15/3	tr
		15/4	43
		15/5	95
		15/6	95
33.5	60/80	12/2	tr
		12/3	tr
		12/4	26
		12/5	83
		12/6	83
33.6	60/80	10/2	tr
		10/3	tr
		10/4	15
		10/5	68
		10/6	69

t_R : trazas

T_R : 60/80°C y t_R : 15/3 indican que el gel se sometió a 60°C durante 15 h y a 80°C durante 3 h.

TABLA 5.33 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura y
del tiempo de cristalización.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	$\bar{d}_p(\mu m)$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L(%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
33.1	65	84	10,1	1,07	2,3	1,3	95
33.2	52	85	11,7	1,07	2,3	1,3	95
33.3	24	32 + 15% A	--	--	1,6	0,3	--
33.4	15/5	95	8,6	1,06	2,5	1,5	95
33.5	12/5	83	9,0	1,06	2,3	1,3	95
33.6	10/5	68	9,4	--	2,1	1,0	95

A: zeolita 4A

T_R : 60/80°C y t_R : 12/3 indican que el gel se sometió a 60°C durante 12 h y a 80°C durante 3 h.

TABLA 5.34

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la composición del gel.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $T_R = 60/80^\circ C$; $t_R(60^\circ C) = 15 \text{ h.}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$;
 $I = 5\%$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
34.1	2,6	1,5	70	2,5	tr
				3	tr
				4	21 + tr A
				5	75 + tr A
				6	79 + tr A
34.2	2,7	1,6	70	2,5	tr
				2,8	tr
				4	26 + tr A
				5	81 + tr A
				6	80 + tr A
34.3	2,7	1,5	65	1	tr
				2	tr
				3	48
				4	94
				5	94

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.34 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la composición del gel.

RESULTADOS					
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
34.4	2,7	1,5	60	1	tr
				1,1	tr
				2	5 + tr A
				3	37 + tr A
				4	82 + tr A
				5	80 + tr A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	$\bar{d}_p(\mu\text{m})$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Mg}^{2+}$		L(%)
34.1	15/6	79 + tr A	--	--	2,2	1,0	93
34.2	15/5	81 + tr A	--	--	2,2	1,1	94
34.3	15/4	94	8,4	1,06	2,5	1,5	95
34.4	15/4	82 + tr A	--	--	2,3	1,2	94

t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.35

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Reutilización de aguas madres (GEL 1).

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0,1$;

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 1,1$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 30$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	Reacción	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
35.1	1	2, 4	tr
		3	8
		4	38
		5	85
		6	94
		7	94
35.2	2	2, 3	tr
		3	7
		4	37
		5	87
		6	95
		7	95

t_r : trazas

TABLA 5.35 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Reutilización de aguas madres (GEL 1).

RESULTADOS			
Exp.	Reacción	t_R (h)	x_c (%)
35.3	3	2,4	tr
		3	10
		4	40
		5	86
		6	93
		7	93

PROPIEDADES						
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{dp} (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$	
					Ca ²⁺	Mg ²⁺
35.1	6	94	11,1	1,08	2,3	1,3
35.2	6	95	11,0	1,08	2,3	1,3
35.3	6	93	11,1	1,08	2,3	1,3
Exp.	mol Fe ³⁺ /l en aguas madres		mol Fe ³⁺ /l teóricos		L (%)	
35.1	$1,8 \cdot 10^{-4}$		$8,07 \cdot 10^{-3}$		94	
35.2	$1,5 \cdot 10^{-4}$		$1,61 \cdot 10^{-2}$		93	
35.3	$1,6 \cdot 10^{-4}$		$2,42 \cdot 10^{-2}$		93	

t_R : trazas

TABLA 5.36

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Extrapolación a planta piloto.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

GEL 1:

Formación del gel: $T_D = 70^\circ C$; $t_D = 1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$
 $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1,1$;
 $H_2O/(Na_2O + K_2O) = 30$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,1$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 18 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 70 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

GEL 2 (BAJA TEMPERATURA):

Cristalización: $T_R = 60/80^\circ C$; $t_R(60^\circ C) = 15 \text{ h}$;
 $N_R = 70 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$
 $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;
 $SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 65$

RESULTADOS

Experimento	GEL	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
36.1	1	2	tr
		3	6
		4	41
		4,8	86
		5,5	95
		6,5	95
36.2	2 (baja temperatura)	15	tr
		18	51
		20	95
		21	95

TABLA 5.36 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada
Extrapolación a planta piloto.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_o (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ $\text{Ca}^{2+} \quad \text{Mg}^{2+}$		L (%)
36.1	5,5	95	10,7	1,08	2,3	1,3	95
36.2	4	95	8,2	1,06	2,5	1,5	96

TABLA 5.37

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y arcillas.
Selección de la arcilla fuente adicional de sílice.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$

calcínación brusca: $T_0 = 900^\circ\text{C}$; $t_0 = 1 \text{ h.}$

Formación del gel: $T_D = 70^\circ\text{C}$; $t_D = 6 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$;

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 32$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 24 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	Fuente adicional	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
37.1	Mineral de Almería	3	tr A
		6	tr A
37.2	Bentonita Tolsa	3	tr + tr A
		6	tr + tr A
37.3	Bentonita B	3	tr + tr A
		6	tr + tr A
37.4	Bentonita Gadorgel	3	tr + tr A
		6	tr + tr A
37.5	Bentonita Los Trancos	3	10
		6	35

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.37 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y arcillas.

Selección de la arcilla fuente adicional de sílice.

RESULTADOS			
Exp.	Fuente adicional	t_R (h)	x_c (%)
37.6	Esmectita de Vicalvaro	3	tr A
		6	tr A
37.7	Sepiolita Pangel	3	tr
		6	tr

 t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.38

Síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P y Bentonita Los Trancos

Curvas de calcinación de la bentonita

CONDICIONES DE OPERACION

Calcinación: brusca

Peso de arcilla: 5 gr.

RESULTADOS

Exp.	T_Q (°C)	t_Q (min.)	x_A
38.1	900	0	0
		5	49
		9	70
		15	91
		20	96
		30	98
		40	98
		60	98
		80	98
38.2	800	0	0
		5	9
		10	14
		15	19
		20	24
		30	33
		40	40
		50	42
		60	43
		80	43
		100	43

TABLA 5.38 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P y Bentonita Los Trancos
Curvas de calcinación de la bentonita

RESULTADOS			
Exp.	T_0 (°C)	t_0 (min.)	x_A
38.3	700	0	0
		30	11
		60	12
		90	13
		120	13
		150	14
		180	14
		210	14
38.4	600	0	0
		60	4
		120	6
		180	7
		240	8

TABLA 5.39

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de formación del gel.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcínación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min}$

Formación del gel: $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 30$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 24 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_D (^\circ C)$	$t_D (h)$	$N_D (r.p.m.)$	$t_R (h)$	$x_o (\%)$
39.1	70	1	500	4	-
				5	tr A
				6	tr A
				7	10 + tr A
39.2	70	3	500	4	tr A
				5	tr A
				6	tr A
				7	12 + tr A
39.3	70	4	500	3	tr
				4	5 + tr A
				5	12 + tr A
				6	19 + tr A
				7	21 + tr A
				8	22 + tr A

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.39 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T_D (°C)	t_D (h)	N_D (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
39.4	70	6	500	3	tr
				4	7 + tr A
				5	20 + tr A
				6	37 + tr A
				7	45 + tr A
				8	46 + tr A
39.5	80/70	2/1	500	2	tr
				3	4 + tr A
				4	8 + tr A
				5	18 + tr A
				6	24 + tr A
				7	25 + tr A
39.6	80/70	3/1	500	2	tr
				3	6 + tr A
				4	15 + tr A
				5	23 + tr A
				6	27 + tr A
				7	28 + tr A
39.7	90/70	2/1	500	2	tr
				3	7 + tr A
				4	24 + tr A
				5	48 + tr A
				6	64 + tr A
				7	64 + tr A

t_R : trazas; A: zeolita 4A

T_D : 80/70°C y t_D : 2/1 indican que la Bentonita se sometió a 80°C durante 2 h y a 70°C durante 1 h.

TABLA 5.39 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de formación del gel.

RESULTADOS					
Exp.	T _D (°C)	t _D (h)	N _D (r.p.m.)	t _R (h)	x _c (%)
39.8	90/70	3/1	500	2	tr
				3	9 + tr A
				4	27 + tr A
				5	51 + tr A
				6	67 + tr A
				7	67 + tr A
39.9	90/70	2/1	125	2	tr
				3	2 + tr A
				4	9 + tr A
				5	26 + tr A
				6	43 + tr A
				7	43 + tr A
39.10	90/70	2/1	250	2	tr
				3	5 + tr A
				4	15 + tr A
				5	34 + tr A
				6	48 + tr A
				7	48 + tr A
39.11	90/70	2/1	750	2	tr
				3	9 + tr A
				4	28 + tr A
				5	50 + tr A
				6	65 + tr A
				7	65 + tr A

t_R: trazas; A: zeolita 4A

T_D: 90/70°C y t_D: 3/1 indican que la Bentonita se sometió a 90°C durante 3 h y a 70°C durante 1 h.

TABLA 5.39 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de formación del gel.

PROPIEDADES				
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}} \right)$
39.4	7	45 + tr A	1,19	1,4
39.5	6	24 + tr A	--	1,2
39.6	6	27 + tr A	--	1,2
39.7	6	64 + tr A	1,18	1,7
39.8	6	67 + tr A	1,18	1,7
39.9	6	43 + tr A	1,19	1,3
39.10	6	48 + tr A	1,19	1,4
39.11	6	65 + tr A	1,18	1,7

t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.40

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de envejecimiento.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu m$

calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ C$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$;

$Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 32$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_E (^\circ C)$	$t_E (h)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
40.1	20	24	2	tr
			3	7 + tr A
			4	24 + tr A
			5	48 + tr A
			6	64 + tr A
			6,5	64 + tr A
40.2	20	18	2	tr
			3	4 + tr A
			4	20 + tr A
			5	43 + tr A
			6	62 + tr A
			6,5	62 + tr A

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.40 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de envejecimiento.

RESULTADOS				
Exp.	T_E (°C)	t_E (h)	t_R (h)	x_c (%)
40.3	20	12	2	tr
			3	tr + tr A
			4	15 + tr A
			5	37 + tr A
			6	61 + tr A
			6,5	61 + tr A
40.4	20	6	3	tr + tr A + tr P_c
			4	5 + tr A + tr P_c
			5	21 + tr A + tr P_c
			6	30 + tr A + tr P_c
			6,5	30 + tr A + tr P_c
40.5	30	24	2	tr
			3	7 + tr A
			4	34 + tr A
			5	43 + tr A
			6	45 + tr A
			6,5	45 + tr A
40.6	30	18	2	tr
			3	4 + tr A
			4	18 + tr A
			5	32 + tr A
			6	35 + tr A
			6,5	35 + tr A

t : trazas; A : zeolita 4A; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.40 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Selección de las condiciones de envejecimiento.

RESULTADOS				
Exp.	$T_E (^{\circ}\text{C})$	$t_E (\text{h})$	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$
40.7	30	12	2	tr
			3	tr + tr A + tr P_c
			4	12 + tr A + tr P_c
			4,5	20 + tr A + tr P_c
			5	29 + tr A + tr P_c
			6	32 + tr A + tr P_c
40.8	30	6	3	tr
			4	tr + tr A + tr P_c
			5	10 + tr A + tr P_c
			5,5	19 + tr A + tr P_c
			6	24 + tr A + tr P_c
			6,5	24 + tr A + tr P_c

PROPIEDADES				
Exp.	$t_R (\text{h})$	$x_c (\%)$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}} \right)$
40.1	6	64 + tr A	1,18	1,7
40.2	6	62 + tr A	1,18	1,7
40.3	6	61 + tr A	1,18	1,7
40.5	6	45 + tr A	1,19	1,5
40.6	5,5	35 + tr A	1,19	1,4

t_r : trazas; A : zeolita 4A; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.41

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la siembra, I.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ C$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 32$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$

RESULTADOS

Exp.	I (%)	$t_R \text{ (h)}$	$x_o \text{ (%)}$
41.1	0	2	tr
		3	tr + tr A
		4	15 + tr A
		5	37 + tr A
		6	61 + tr A
		6,5	61 + tr A
41.2	5	2	tr
		3	4
		4	22
		5	62
		6	83
		6,5	83

t_r : trazas

TABLA 5.41 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la siembra, I.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
41.1	6	61 + tr A	8,8	1,18	1,7	0,7	92
41.2	6	83	9,2	1,16	2,0	0,9	93

 t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.42

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la temperatura de cristalización, T_R .

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ C$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 32$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$

RESULTADOS

Exp.	$T_R (^\circ C)$	$t_R (h)$	$x_o (\%)$
42.1	75	3	tr
		4	tr
		5	11
		7	41
		9	61
		9,5	61
42.2	80	2	tr
		3	4
		4	22
		5	62
		6	83
		6,5	83

t_r : trazas

TABLA 5.42 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la temperatura de cristalización, T_R .

RESULTADOS			
Exp.	T_R (°C)	t_R (h)	x_c (%)
42.3	85	1,8	tr
		2	tr
		3	12 + tr A
		4	30 + 6% A
		5	54 + 20% A
		6	51 + 23% A

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Hg ²⁺	
42.1	9	61	8,7	1,16	1,7	0,5	93
42.2	6	83	9,2	1,16	2,0	0,9	93
42.3	5	54 + tr A	10,1	1,21	1,8	0,4	92

 t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.43

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la velocidad de agitación, N_R .

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ C$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 32$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $I = 5 \%$

RESULTADOS

Exp.	N_R (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
43.1	125	2	tr
		3	2
		4	17
		5	53
		6	77
		6,5	77
43.2	250	2	tr
		3	4
		4	22
		5	62
		6	83
		6,5	83

t_r : trazas

TABLA 5.43 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la velocidad de agitación, N_R .

RESULTADOS			
Exp.	N_R (r.p.m.)	t_R (h)	x_c (%)
43.3	500	2	tr
		3	5
		4	25
		5	66
		6	84
		7	84
43.4	750	2	tr
		3	6
		4	13 + tr P_c
		5	35 + tr P_c
		6	56 + tr P_c
		7	53 + tr P_c

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	
43.1	6	77	8,9	1,16	2,0	0,9	92
43.2	6	83	9,2	1,16	2,0	0,9	93
43.3	6	84	9,3	1,16	2,0	0,9	93
43.4	6	56 + tr A	9,9	--	1,6	0,4	90

t_r : trazas; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.44

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la composición del gel

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ C$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$

RESULTADOS

Exp.	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
44.1	2,9	1,0	32	2	tr
				3	4
				4	22
				5	62
				6	83
				6,5	83
44.2	2,8	1,0	32	2	tr
				3	3 + tr A
				4	13 + tr A
				5	53 + 5% A
				6	72 + 8% A
				6,5	69 + 9% A

t : trazas; A : zeolita 4A

TABLA 5.44 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la composición del gel

RESULTADOS					
Exp.	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	t_R (h)	x_c (%)
44.3	2,9	1,1	32	2	tr
				3	4 + tr A
				4	19 + tr A
				5	64 + tr A
				6	79 + 6% A
				7	77 + 8% A
44.4	2,9	1,0	34	3	tr
				3,7	4
				4,7	25
				5,7	69
				6,7	85
				7,5	85
44.5	2,9	1,0	36	3,5	tr
				4	1
				5	18
				6	64
				7	83
				7,8	83

t_R : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.44 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la composición del gel

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Hg ²⁺	
44.1	6	83	9,2	1,16	2,0	0,9	93
44.2	6	72 + tr A	--	1,18	2,0	0,7	92
44.3	6	79 + tr A	--	1,18	2,1	0,7	92
44.4	6,7	85	9,4	1,15	2,1	1,0	93
44.5	7,5	83	9,8	1,15	2,1	1,0	93

t_r : trazas; A: zeolita 4A

TABLA 5.45

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ *Formación del gel:* $T_D = 90/70^\circ C$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$ $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1$; $H_2O/(Na_2O + K_2O) = 34$ *Envejecimiento:* $T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$ *Cristalización:* $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$

RESULTADOS

Exp.	$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
45.1	0,2	3	16% P_c
		4	24% P_c
		5	59% P_c
		6	73% P_c
45.2	0,15	3	12% P_c
		4	18% P_c
		5	39% P_c
		6	57% P_c
45.3	0,1	3	8% P_c
		4	15% P_c
		5	31% P_c
		6	53% P_c

 P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.45 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$

RESULTADOS			
Exp.	$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	t_R (h)	x_c (%)
45.4	0,08	3	tr P_c
		4	11% P_c
		5	18% P_c
		6	33% P_c
45.5	0,05	3	tr P_c
		4	10% P_c
		5	17% P_c
		6	30% P_c

 t_R : trazas; P_c : zeolita P cúbica

TABLA 5.46

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la siembra.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$

calcínación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $T_R = 50^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 70$

RESULTADOS

Exp.	I (%)	t_R (h)	x_c (%)
46.1	0	45	--
		55	tr
		65	3
		70	4
46.2	5	45	--
		50	tr
		55	4
		65	45
		70	47
46.3	10	45	--
		50	tr
		55	4
		65	42
		70	44

t_r : trazas

TABLA 5.46 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la siembra.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_c (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Hg ²⁺	
46.2	65	45	8,4	1,14	1,6	--	93
46.3	65	42	8,8	1,14	1,5	--	92

TABLA 5.47

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura
de cristalización.

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

Cristalización: $T_R = 60/80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5\%$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $Na_2O/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/Na_2O = 70$

RESULTADOS

Exp.	$t_R (60^\circ C) (h)$	$t_R (h)$	$x_c (\%)$
47.1	15	2	tr
		3	tr
		4	28
		5	59
		6	58
47.2	12	2	tr
		3,1	tr
		4	23
		5	57
		6	57
47.3	10	3	tr
		3,2	tr
		4	17
		5	34
		6	35

t_R : trazas

T_R : $60/80^\circ C$ indica que el gel se sometió a $60^\circ C$ durante un tiempo y posteriormente se elevó la temperatura a $80^\circ C$.

TABLA 5.47 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
 Cristalización a bajas temperaturas: Influencia de la temperatura
 de cristalización.

PROPIEDADES							
Exp.	t_R (h)	x_o (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$		L (%)
					Ca ²⁺	Hg ²⁺	
47.1	15/5	59	8,9	1,14	1,6	0,5	93
47.2	12/5	57	9,2	1,14	1,6	0,5	93
47.3	10/5	34	9,3	1,15	1,2	0,3	93

t_R : 15/5 indica que el gel se sometió 15 h a 60°C y 5 h a 80°C.

TABLA 5.48

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Reutilización de aguas madres (GEL 1).

CONDICIONES DE OPERACION

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$

calcinación brusca: $T_0 = 900^\circ\text{C}$; $t_0 = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ\text{C}$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$;

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 1$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 34$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$

RESULTADOS

Exp.	Reacción	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
48.1	1	3	tr
		3,5	5
		4,5	29
		5,5	77
		6,5	85
		7	85
48.2	2	3	tr
		3,5	6
		4,5	27
		5,5	77
		6,5	84
		7	84
48.3	3	3	tr
		3,5	5
		4,5	27
		5,5	78
		6,5	85
		7	85

TABLA 5.48 (Cont.)

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Reutilización de aguas madres (GEL 1).

PROPIEDADES						
Exp.	t_R (h)	x_o (%)	\bar{d}_p (μm)	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$ Ca^{2+} Mg^{2+}	
48.1	6,5	85	9,4	1,15	2,1	1,0
48.2	6,5	84	9,5	1,15	2,1	1,0
48.3	6,5	85	9,4	1,15	2,1	1,0
Exp.	mol Fe^{3+} /l en aguas madres		mol Fe^{3+} /l teóricos		L (%)	
48.1	$1,6 \cdot 10^{-4}$		$8,24 \cdot 10^{-4}$		93	
48.2	$1,3 \cdot 10^{-4}$		$1,54 \cdot 10^{-4}$		94	
48.3	$1,3 \cdot 10^{-4}$		$2,24 \cdot 10^{-4}$		94	

TABLA 5.49

Síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos
Extrapolación a planta piloto.

CONDICIONES DE OPERACION: GEL 1

Tratamiento previo: molienda y tamizado en húmedo a $d_p < 40 \mu\text{m}$

calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ\text{C}$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel: $T_D = 90/70^\circ\text{C}$; $t_D = 2/1 \text{ h.}$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$; $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0$;

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 1$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 34$

Envejecimiento: $T_E = 20^\circ\text{C}$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización: $T_R = 80^\circ\text{C}$; $N_R = 70 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$

RESULTADOS

Experimento	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$
49.1	3	tr
	3,5	5
	4,5	25
	5,5	71
	6,5	86
	7	85

PROPIEDADES

Exp.	$t_R \text{ (h)}$	$x_c \text{ (\%)}$	$\bar{d}_p \text{ (\mu m)}$	Si/Al	$C_I \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g zeolita seca}} \right)$	$\begin{matrix} \text{Ca}^{2+} & \text{Mg}^{2+} \end{matrix}$		L(%)
49.1	5,5	86	9,2	1,15	2,1	1,0		93

t_r : trazas

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6. DISCUSION DE RESULTADOS

Para la utilización de zeolitas como ablandadores de agua en la formulación de detergentes, es necesario que su coste de fabricación sea competitivo con el de los fosfatos y otros posibles ablandadores, por lo que deben ser obtenidas a partir de materias primas fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 de bajo coste. Este es el caso de las arcillas y sus minerales, principalmente caolines, de los cuales existen en España una gran riqueza y variedad de yacimientos.

La síntesis de zeolita 13X a partir de caolines requiere la utilización de una fuente adicional de sílice, dado que la composición del caolín conduce a la formación de zeolita 4A. Entre las posibles fuentes adicionales de sílice caben destacar el silicato sódico en disolución, sílice precipitada, rocas volcánicas y otras arcillas de mayor contenido en sílice. En este trabajo se han investigado por su bajo coste, elevada pureza y gran disponibilidad, las siguientes:

- Silicato sódico en disolución
- Sílice precipitada
- Arcillas de elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

6.1. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICATO SODICO EN DISOLUCION.

6.1.1. SELECCION DE LOS INTERVALOS PARA EL ESTUDIO DE CADA VARIABLE.

Teniendo en cuenta la secuencia de etapas en la síntesis de zeolita 13X

a partir de caolín (Apartado 2.4) y el objetivo de este trabajo (Apartado 2.5), la selección de las condiciones de operación más adecuadas para cada una de estas etapas se basó en la obtención de una zeolita, que cumpliera las especificaciones exigidas para su uso en detergentes, en las condiciones económicas más favorables.

Los intervalos seleccionados para el estudio de las variables indicadas en la figura 2.26, para cada una de las etapas de síntesis, se fijaron según los siguientes criterios:

Calcinación

- Temperatura, T_0 : en la bibliografía consultada se observó que la caolinita era estable hasta una temperatura de 550°C, mientras que para valores próximos a 950°C comienzan una serie de transformaciones que conducen a fases de estructura diferente al metacaolín, a partir de las cuales se obtienen zeolitas con elevadas relaciones Si/Al (Bosch, 1983), por lo que se eligió el intervalo 600-900°C como el más adecuado de esta variable.

Formación del gel

- Temperatura, T_p : dado que en la síntesis de zeolita 13X a partir de arcillas el gel amorfo se forma atacando estas arcillas en el medio de reacción, la temperatura deberá seleccionarse para que la nucleación no sea apreciable ni la duración de esta etapa excesiva. Así temperaturas muy elevadas pueden producir una nucleación apreciable antes del total ataque de la arcilla, lo cual favorecería la formación de otra zeolita al no ser la composición del gel la adecuada, y temperaturas inferiores a 50 °C conducirían a tiempos de formación del gel excesivos (Rodrigo, 1981).

Por todo ello, se eligió el intervalo 50-80°C como el más adecuado para esta variable.

- Tiempo, t_p : el tiempo de formación del gel debe ser el suficiente para asegurar que la arcilla haya sido completamente atacada, garantizando así una adecuada composición del gel amorfo de partida. Por otro lado, en un trabajo anterior realizado con caolines (Ruíz, 1986), se comprobó que los

tiempos necesarios para el completo ataque de estos aumentan al disminuir la temperatura, siendo a 50°C próximo a 3 horas. Por ello y teniendo en cuenta el intervalo fijado para la temperatura en esta etapa, se consideró que el intervalo 0,5-3 horas era el más adecuado para esta variable.

- Velocidad de agitación, N_D : la velocidad de agitación debe garantizar una perfecta homogeneización del medio, con el fin de asegurar que la estructura del gel amorfo obtenido sea idéntica en todos los puntos de este, evitando así zonas de distintas concentraciones que podrían conducir a distintos tipos de zeolitas. En trabajos anteriores (Ruíz, 1986), se ha observado que valores de esta variable inferiores a 125 r.p.m. no homogeneizan suficientemente el gel. Por todo ello, se eligió el intervalo 125-750 r.p.m. como el más adecuado, para determinar la velocidad mínima de agitación que garantice la mencionada homogeneización.

Envejecimiento

- Temperatura, T_E : en la bibliografía consultada se pudo observar que un aumento de esta variable puede influir en el tipo de zeolita formada (Zhadanov y col., 1986). Así, temperaturas de envejecimiento muy elevadas provocarían una rápida nucleación que favorecería la formación de zeolitas más estables que la 13X. Temperaturas superiores a 40°C provocarían un efecto no deseable en esta etapa como es el comienzo de la cristalización por lo que se seleccionó el intervalo 20-40°C como el más adecuado para esta variable.
- Tiempo, t_E : en investigaciones anteriores realizadas en nuestros laboratorios se puso de manifiesto que el envejecimiento del gel aumenta su reactividad y disminuye el periodo de nucleación t_n , siendo estos efectos menos significativos para tiempos de envejecimiento superiores a 48 horas (Uguina, 1979). Por otra parte, el envejecimiento en el proceso de fabricación de zeolitas incrementa el coste de las instalaciones necesarias y por tanto el precio final de las mismas, por lo que desde un punto de vista económico interesan periodos de envejecimiento reducidos.

Por todo ello, se seleccionó el intervalo 0-48 horas para el estudio de esta variable, con el fin de determinar el tiempo mínimo que condujese a

aceptables tiempos de cristalización.

Cristalización

- Temperatura, T_R : como es sabido la velocidad de cristalización de las zeolitas aumenta con la temperatura, sin embargo en la bibliografía se pudo observar que en la síntesis de zeolita 13X, temperaturas de cristalización de 100°C o superiores favorecen la formación de zeolita P (Katovic, y col., 1989). Por otro lado, se consideró oportuno realizar experimentos de síntesis a bajas temperaturas con el fin de modificar la composición del gel de partida lo suficiente para obtener zeolita 13X de baja relación Si/Al como única fase cristalina.

Por todo ello, se eligió el intervalo 50-90°C como el más adecuado para esta variable.

- Velocidad de agitación, N_R : al igual que en la etapa de formación del gel, la velocidad de agitación debe garantizar la perfecta homogeneización del medio por lo que se eligió el mismo intervalo 125-750 r.p.m., con el fin de seleccionar la mínima velocidad de agitación que garantice esta homogeneización.

- Composición del gel de partida:

- relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: en las investigaciones más recientes sobre síntesis de zeolita 13X de baja relación Si/Al llega a trabajar con valores de esta relación molar de 2,5 con el consiguiente problema de la obtención de mezclas de zeolitas 4A y 13X (Tatic y Drzaj, 1985). Por otra parte valores altos de esta relación conducen a zeolita 13X de mayor contenido en sílice, por lo que estas condiciones solo son válidas para estudiar la influencia de otras variables que a bajas relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no se podría realizar.

Por todo ello, se seleccionó el intervalo 2,5-4,5 como el más adecuado para esta variable.

- relación molar $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$: como se puso de manifiesto en

anteriores trabajos (Ruíz, 1986) los valores de esta variable deben ser lo más bajos posibles, ya que esta relación molar es inversamente proporcional a la producción y directamente proporcional al coste. Por otra parte, en la síntesis de zeolita 13X valores de esta relación superiores a 2,0 aumentarían excesivamente la reactividad del gel, lo que provocaría (junto con los bajos valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) la formación de zeolita 4A. Por otra parte, valores muy bajos de esta relación favorecerían la formación de zeolitas cuya nucleación es más lenta, como es el caso de la zeolita P (Katovic, y col., 1989).

Por todo ello, se seleccionó el intervalo 0,9-2,0 como el más adecuado para esta variable.

- relación molar $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$: en anteriores trabajos realizados sobre síntesis de zeolitas (Ruíz, 1986), se comprobó que esta relación junto con la temperatura de cristalización eran las variables controlantes del tamaño de partícula de la zeolita sintetizada, de la fase cristalina formada a partir de un gel dado y de la velocidad de cristalización, por lo que se debe estudiar un intervalo amplio de esta relación que nos permita ajustar estas propiedades en los valores especificados. En el caso de síntesis a baja temperatura, el valor de esta relación debe ser elevado para lograr cinéticas lentas que nos permitan trabajar con geles de muy baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin obtener zeolita 4A como impureza (Tatic y Drzaj, 1985). Por otra parte, geles muy concentrados (baja relación $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$) conducirían a mezclas de zeolita 4A y 13X si el gel es muy reactivo (relación $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ alta) o si la temperatura de cristalización es elevada.

Por todo ello, se seleccionó el intervalo 28-70 como adecuado para esta variable.

- relación molar $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$: en recientes trabajos sobre síntesis de zeolita 13X de baja relación Si/Al se ha utilizado K_2O junto con el Na_2O ya que parece favorecer la inserción de Al en la estructura de la zeolita reduciendo por tanto su relación Si/Al (De las Pozas, y col., 1989). Valores elevados de esta variable favorecen la formación de

zeolita P, por lo que se seleccionó el intervalo 0-0,2 como el más adecuado para su estudio.

- Porcentaje de iniciador (siembra), I: la presencia de zeolita en el gel inicial influye notablemente sobre el periodo de nucleación, favoreciendo la formación de la zeolita sembrada, y por lo tanto sobre la DTP de la zeolita obtenida (Ruíz, 1986). Por otra parte el porcentaje inicial de zeolita deja de ser significativo para fracciones másicas referidas al peso total de SiO_2 superiores al 15% (Blanes, 1985). Por ello se eligió para esta variable el intervalo 0-10%, referido al peso de la arcilla, como el más adecuado.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos encaminados a estudiar las etapas de calcinación, formación del gel y envejecimiento, fueron las establecidas en investigaciones anteriores realizadas en nuestros laboratorios sobre síntesis de zeolita 13X (Uguina, 1976; Covián, 1986), que aseguraban la obtención de zeolita 13X de elevada cristalinidad. En el diagrama triangular de fases de la figura 6.1, correspondiente al sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, se representa el punto que corresponde a la composición del gel utilizado en dichos experimentos.

6.1.2. EXPERIMENTOS PREVIOS.

El objeto de estos experimentos previos fue determinar el procedimiento de formación del gel más adecuado para la obtención de una zeolita 13X pura, evitando la presencia de otras fases cristalinas de composición similar como es el caso de la zeolita P.

De los resultados obtenidos (Tabla 5.1) se deduce, que el momento de la adición del silicato sódico en la formación del gel influye de manera importante en la fase cristalina sintetizada. En la figura 6.2 se representan las curvas cinéticas de la forma $x_c - t_R$, correspondientes a estos experimentos. Puede observarse que al añadir el silicato sódico al inicio de la etapa de formación del gel, se obtiene una mezcla de zeolitas 13X y P_c (cúbica), mientras que si la adición del mismo se realiza una vez atacado el caolín, manteniendo el gel formado en agitación unos minutos, se

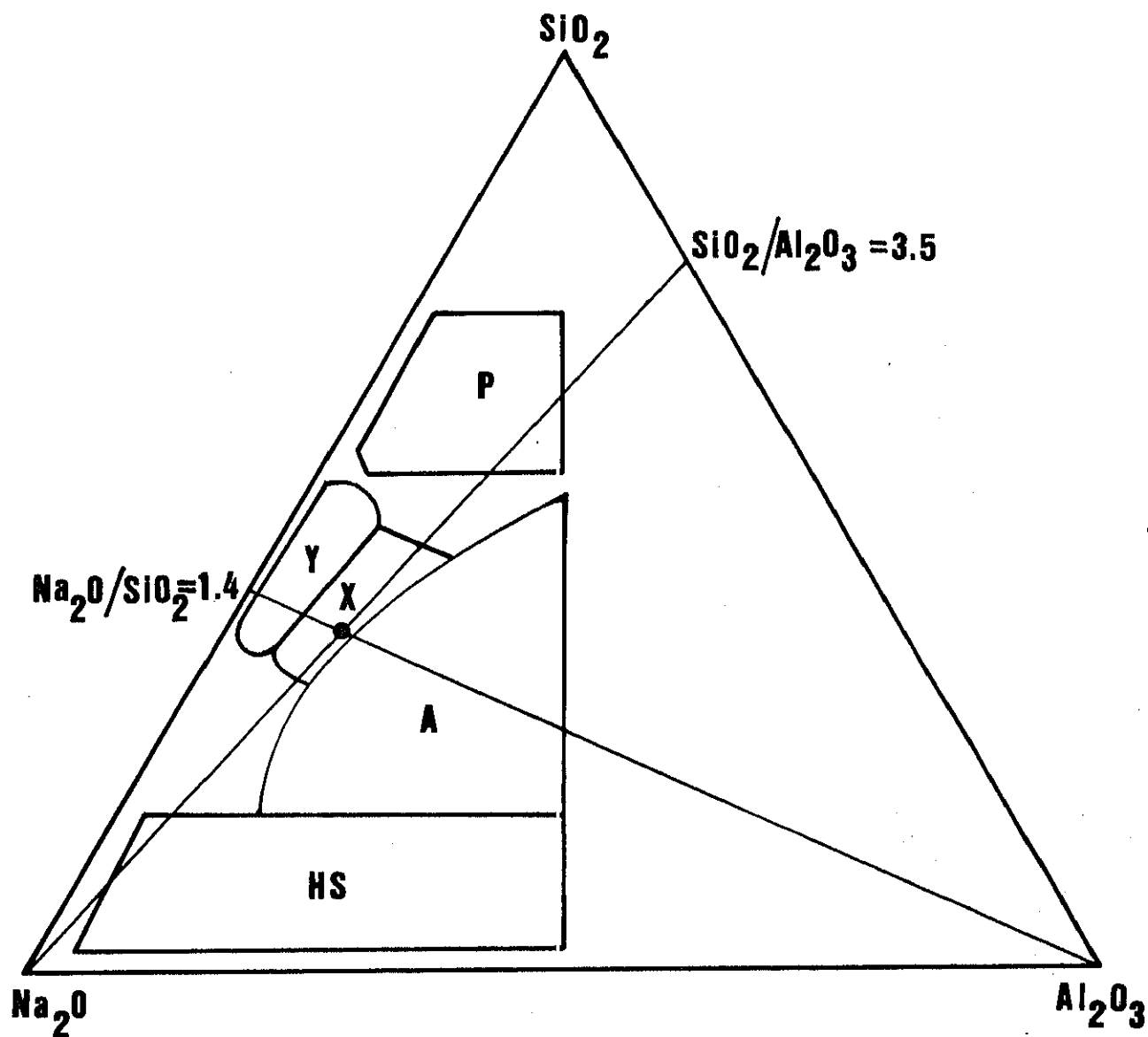


Figura 6.1

Proyección del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (90-98% agua) a 100°C . Las áreas identificadas con letras se refieren a las composiciones del gel que conducen a la zeolita designada.

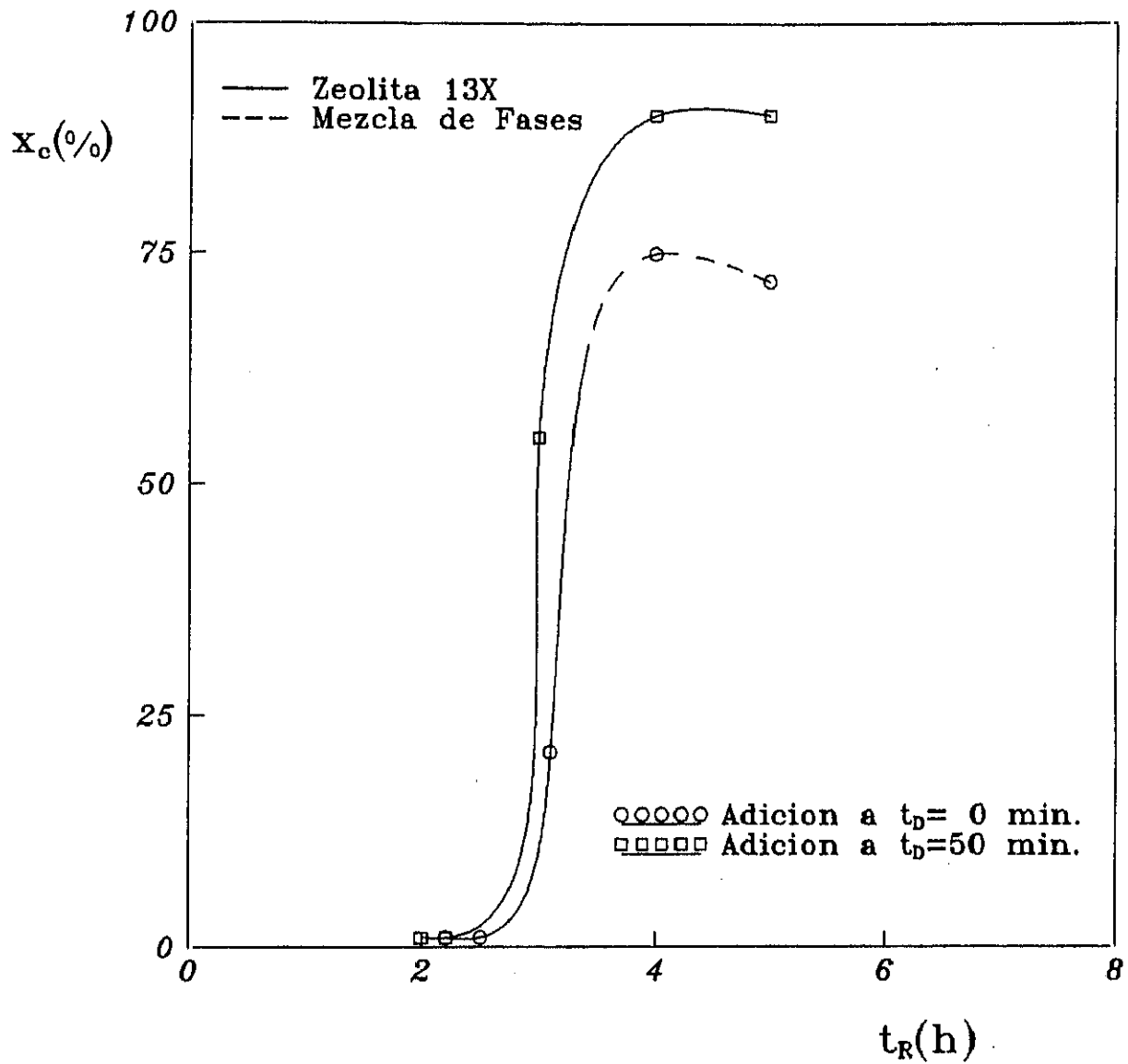


Figura 6.2
Adición del silicato sódico
(Experimentos 1.1 y 1.2)

obtiene zeolita 13X pura.

Probablemente la mezcla de zeolitas 13X y P_c obtenida al adicionar el silicato sódico en disolución inicialmente, es debida a un aumento local de la relación Si/Al en la fase líquida, lo cual favorece la cristalización de la zeolita P_c (Katovic y col., 1989). Si la adición del silicato sódico se realiza una vez atacado el caolín, la relación Si/Al de la fase líquida no alcanza valores locales suficientemente elevados, para que se pueda formar zeolita P_c .

Por todo ello, se seleccionó como procedimiento óptimo para la formación del gel el siguiente: a la disolución de NaOH se le añade el caolín P, manteniéndose en agitación la suspensión resultante durante tiempo suficiente para el total ataque del caolín. Posteriormente se añade el silicato sódico en disolución agitándose el gel durante 10 minutos.

6.1.3. TRATAMIENTO PREVIO DEL CAOLIN.

En una investigación anterior sobre síntesis de zeolita 4A a partir de caolines (Ruíz, 1986), se seleccionaron las condiciones más adecuadas para el tratamiento previo del caolín P, llegándose a los siguientes resultados:

- molienda
- disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$
- calcinación brusca a $900^\circ C$

De todas estas variables la única que puede afectar a la relación Si/Al de la zeolita obtenida es la temperatura de calcinación, por lo que esta fue la única variable investigada fijándose las restantes en los valores indicados. A fin de investigar esta influencia se realizó una serie de experimentos calcinando el caolín a diferentes temperaturas, con tiempos de calcinación suficientes para lograr la total desestructuración del caolín P, los cuales habían sido fijados para este mismo caolín en un trabajo anterior (Costa y col., 1986).

En la figura 6.3 se representan las curvas cinéticas obtenidas (Tabla

5.2), pudiéndose observar que en todos los casos se obtiene zeolita 13X pura de relación silicio/aluminio constante, que los periodos de nucleación t_n , aumentan ligeramente al disminuir la temperatura de calcinación y que el máximo grado de cristalinidad alcanzado disminuye ligeramente al hacerlo la temperatura de calcinación. Esto puede ser debido a que al disminuir esta temperatura, la desestructuración del caolín no sea total por lo que mantendría una estructura residual con cristales muy pequeños que no darían respuesta a la difracción de Rayos X, obteniéndose un difractograma correspondiente a un compuesto amorfo.

Estos resultados confirman el hecho de que la metacaolinita es estable hasta temperaturas superiores a 900°C. No es conveniente calcinar el caolín a temperaturas superiores, pues se producirían transformaciones que darían lugar a una fase cúbica que según numerosos autores consistiría en una γ - Al_2O_3 ó en una espinela alúmina-hidrógeno (HAl_5O_8) (West y Gray, 1958; Leonard, 1977; Percival y col., 1974; Mackenzie y col., 1985), lo cual provocaría un aumento de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la materia prima de partida, que aumentaría la relación Si/Al de la zeolita 13X obtenida, e incluso podría favorecer la formación de otras fases cristalinas no deseables.

Por todo ello, se seleccionó como temperatura de calcinación más adecuada 900°C; valor que coincide con el propuesto en un trabajo anterior (Ruíz, 1986) y con el de algunas patentes que aconsejan realizar la calcinación a la máxima temperatura, garantizando así la completa desestructuración del caolín. Ello favorece su disolución en el medio de cristalización, mejorándose la blancura de la zeolita obtenida al facilitarse el ataque de la sosa sobre las impurezas del caolín (Fe_2O_3 , TiO_2 , etc.), que quedan en disolución en forma coloidal (Weber, 1977 y Ferris, 1977).

6.1.4. FORMACION DEL GEL.

De acuerdo con el procedimiento de formación del gel seleccionado en los experimentos previos, en primer lugar se ataca el caolín con una disolución de NaOH, adicionando posteriormente el silicato sódico en

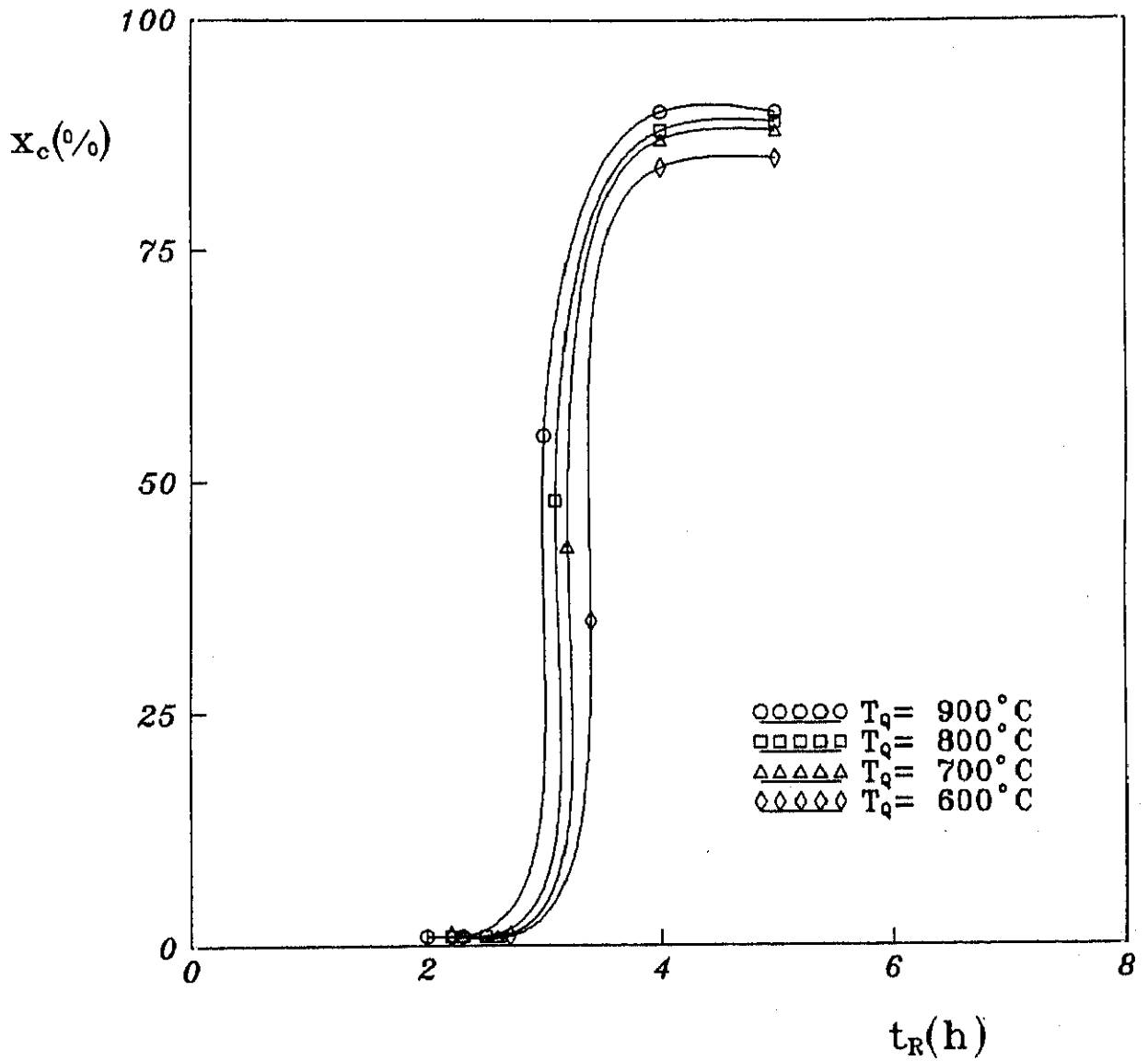


Figura 6.3
Selección de la temperatura de calcinación del caolín
(Experimentos 2.1 a 2.4)

disolución. Para que la composición del gel corresponda en todo momento a la región de formación de la zeolita 13X y para que la transformación del metacaolín en zeolita 13X sea completa, se debe evitar la nucleación prematura del gel antes de la adición del silicato sódico, pues el resultado sería la cristalización de zeolita 4A.

En investigaciones anteriores realizadas en nuestro Departamento con reaccionantes puros y comerciales, se comprobó que al aumentar la relación H_2O/Na_2O disminuye la nucleación (Ruíz 1986), (Costa y col., 1988 b).

Por todo ello, se consideró conveniente realizar el estudio para la selección de las condiciones más adecuadas para la formación del gel: velocidad de agitación, N_D ; temperatura, T_D y tiempo, t_D , utilizando una relación molar $H_2O/Na_2O = 30$ que corresponde prácticamente al límite inferior fijado para esta variable. Para ello se realizaron experimentos comparativos de síntesis de zeolita 13X a partir de geles formados en las condiciones que se indican en la tabla 5.3.

i) Velocidad de agitación, N_D .

Se realizaron experimentos comparativos de síntesis en las mismas condiciones, variando la velocidad de agitación y manteniendo constante el tiempo y la temperatura de formación del gel, obteniéndose las curvas cinéticas que se representan en la figura 6.4 (Experimentos 3.1 a 3.4).

Se puede observar que para valores de N_D superiores a 250 r.p.m. se obtienen periodos de nucleación y crecimiento similares, y que el máximo grado de cristalinidad es prácticamente coincidente en todos los experimentos, alcanzándose un valor ligeramente inferior a 125 r.p.m.. Probablemente las diferencias observadas en las curvas cinéticas entre este experimento y los restantes, sean debidas a que a velocidades de agitación bajas la homogeneización del gel es deficiente y el metacaolín no es atacado completamente. Este ataque podría continuar parcialmente durante la etapa de cristalización lo que explicaría los mayores periodos de nucleación y crecimiento y el menor grado de cristalinidad alcanzado.

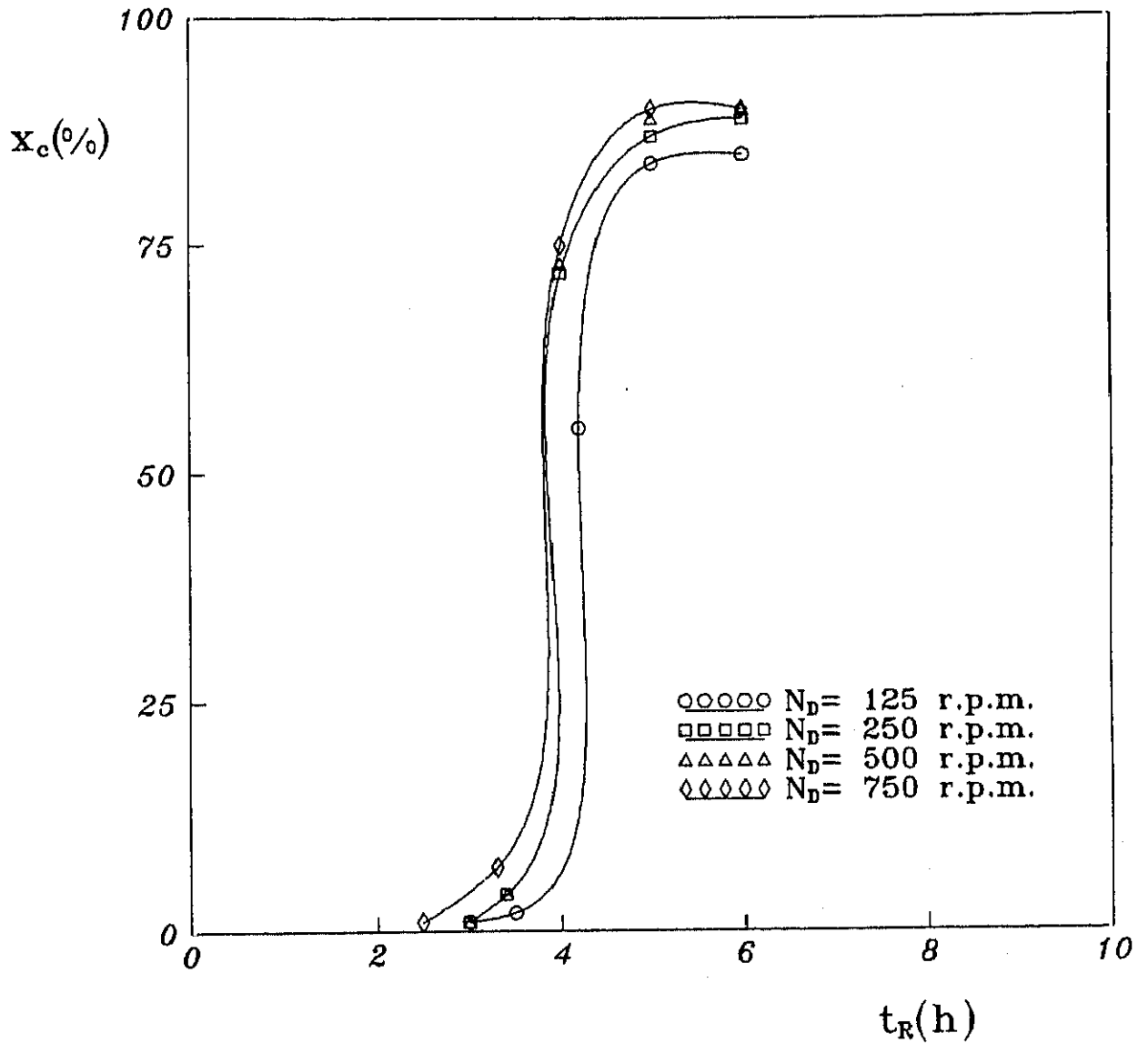


Figura 6.4

Selección de las condiciones de formación del gel ($t_p = 1$ h, $T_p = 70^\circ\text{C}$).

Influencia de la velocidad de agitación

(Experimentos 3.1 a 3.4)

Por ello, se seleccionó una velocidad de agitación de 500 r.p.m. que garantiza la perfecta homogeneización del gel.

ii) Temperatura, T_D y tiempo, t_D .

Se realizaron series de experimentos comparativos de síntesis, modificando la temperatura y el tiempo de formación del gel, obteniéndose las curvas cinéticas que se representan en las Figuras 6.5 a 6.8 (Experimentos 3.5 a 3.17). La velocidad de agitación se mantuvo constante en todos los experimentos en 500 r.p.m..

En la Figura 6.5 se representan las curvas cinéticas obtenidas a 50°C con tiempos de formación del gel de 1, 2 y 3 horas. Se puede observar que el máximo grado de cristalinidad alcanzado corresponde a los experimentos realizados con tiempos de formación del gel de 2 y 3 horas, siendo los periodos de nucleación notablemente inferiores, a los obtenidos con 1 hora. Esto parece indicar que con una temperatura de formación del gel de 50°C el metacaolín es atacado muy lentamente en el medio de reacción por lo que son necesarios tiempos de formación del gel superiores a 1 hora.

Por otra parte, el máximo grado de cristalinidad alcanzado en estos experimentos ($x_c = 80\%$), indica que para atacar completamente el metacaolín es necesario elevar la temperatura de formación del gel, ya que la cristalinidad no supera el 80% aunque se aumente el tiempo de formación del gel.

En la Figura 6.6 se representan las curvas cinéticas de los experimentos realizados a 60°C, observándose un efecto del tiempo de formación del gel similar al obtenido con una temperatura de 50°C, es decir, con un t_D de 1 hora los periodos de nucleación son superiores y el grado de cristalinidad máximo ($x_c = 78\%$) inferior a los obtenidos en los experimentos correspondientes a tiempos de formación del gel de 2 y 3 horas. Esto indica que la velocidad con que el caolín es atacado a esta temperatura es relativamente lenta, por lo que son necesarios tiempos superiores a 1 hora. Los grados de cristalinidad alcanzados en los experimentos realizados a 2 y 3 horas ($x_c = 89\%$), indican que practicamente todo el metacaolín se ha transformado en zeolita 13X, ya que teniendo en cuenta el contenido de impurezas inertes del

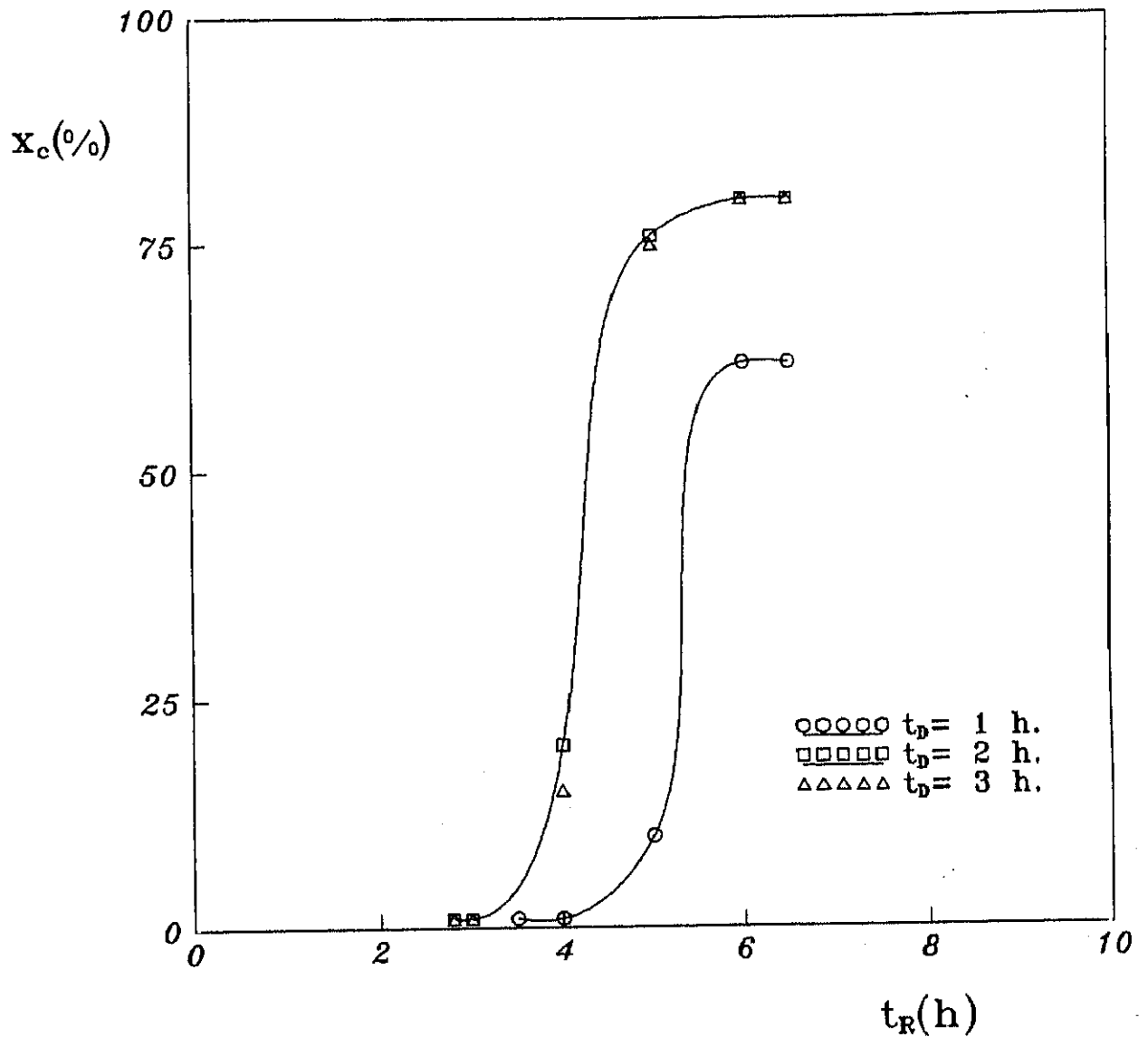


Figura 6.5

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 50^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)
Influencia del tiempo de formación del gel
(Experimentos 3.5 a 3.7)

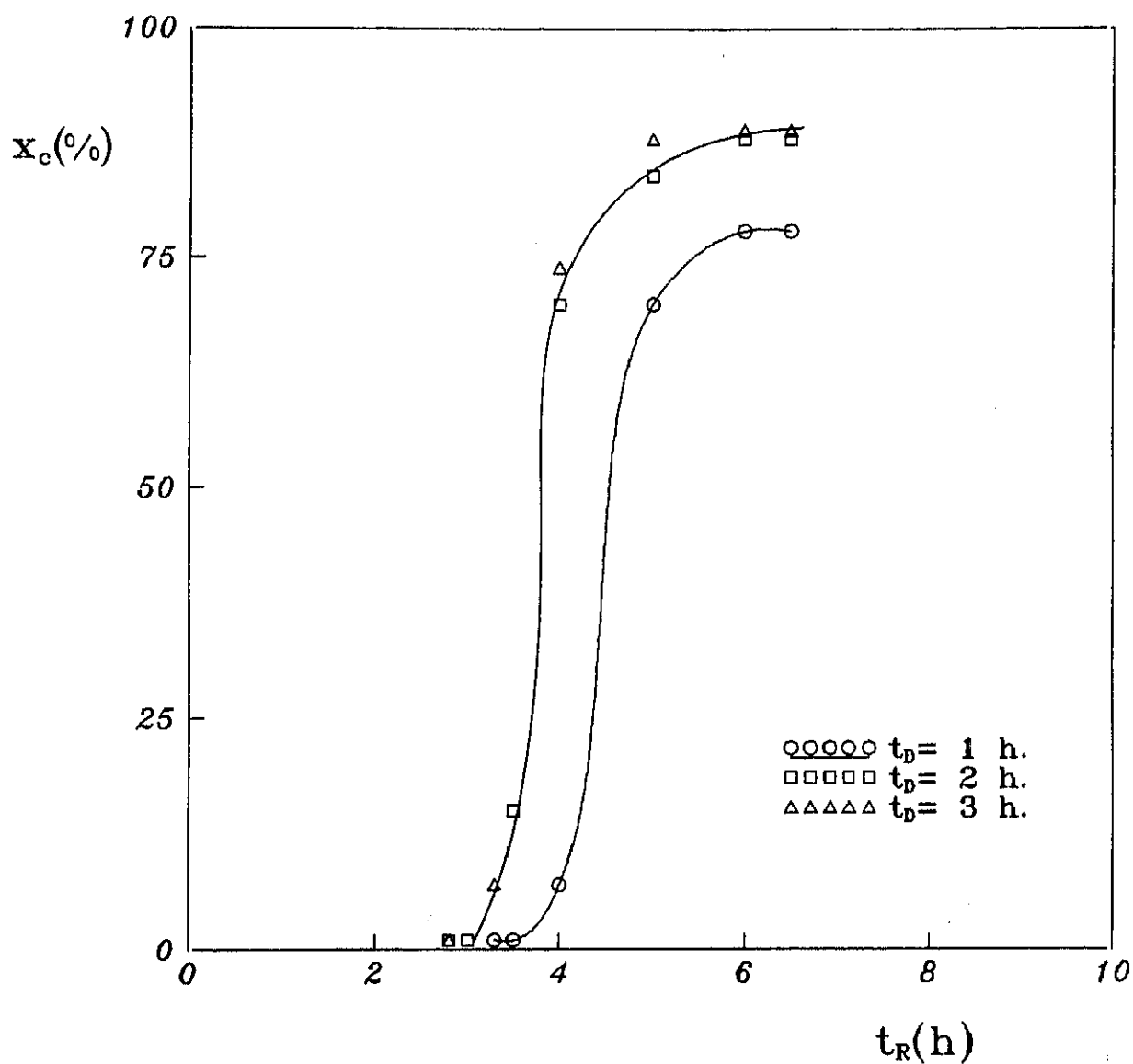


Figura 6.6

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 60^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)

Influencia del tiempo de formación del gel

(Experimentos 3.8 a 3.10)

caolín, el máximo grado de cristalinidad alcanzable es del 95%.

En la Figura 6.7 se representan las curvas cinéticas obtenidas con una temperatura de 70°C y tiempos de formación del gel de 0.5, 0.75, 1, 2 y 3 horas. Se puede observar, como era de esperar, que los periodos de nucleación disminuyen al aumentar el tiempo de formación del gel, t_D , mientras que los periodos de crecimiento son practicamente similares, obteniéndose zeolitas con grados de cristalinidad elevados ($x_c=90\%$) en los experimentos realizados con tiempos de formación del gel de 0.75 y 1 hora. Tiempos inferiores (0,5 horas) son insuficientes para que el metacaolín sea atacado completamente, mientras que tiempos de formación del gel superiores (2 y 3 horas) conducen a zeolitas de alto grado de cristalinidad (87 y 82% respectivamente) pero de baja estabilidad, lo que podría ser debido a la formación de nucleos cristalinos de zeolita P, no detectables por Rayos X, circunstancia que se confirma a mayor temperatura.

En efecto, en la Figura 6.8 se representan las curvas cinéticas obtenidas a 80°C con tiempos de formación del gel de 1, 2 y 3 horas. Se puede observar que tiempos superiores a 1 hora favorecen la nucleación de zeolita P_c durante la etapa de crecimiento de la zeolita 13X, alcanzando esta zeolita un bajo grado de cristalinidad para posteriormente transformarse en zeolita P_c , mucho más estable. En el experimento realizado con un tiempo de formación del gel de 1 hora se puede observar que la baja capacidad de intercambio de iones Ca^{2+} obtenida (1,50 mmoles/g zeolita seca) no se corresponde con el grado de cristalinidad de dicha zeolita, esto puede ser debido a la formación de partículas de zeolita P_c suficientemente pequeñas para no ser detectadas por difracción de Rayos X. En efecto, como puede observarse en la fotografía obtenida por microscopía electrónica (Figura 6.9), sobre las partículas de zeolita 13X se forman cristales de zeolita P_c que obstruyen los poros de la misma.

Por todo ello, se seleccionó la temperatura de 70°C y el tiempo de 1 hora que garantizan una adecuada velocidad de ataque al metacaolín y con ello la formación de zeolita 13X de gran estabilidad y con el grado de cristalinidad más elevado.

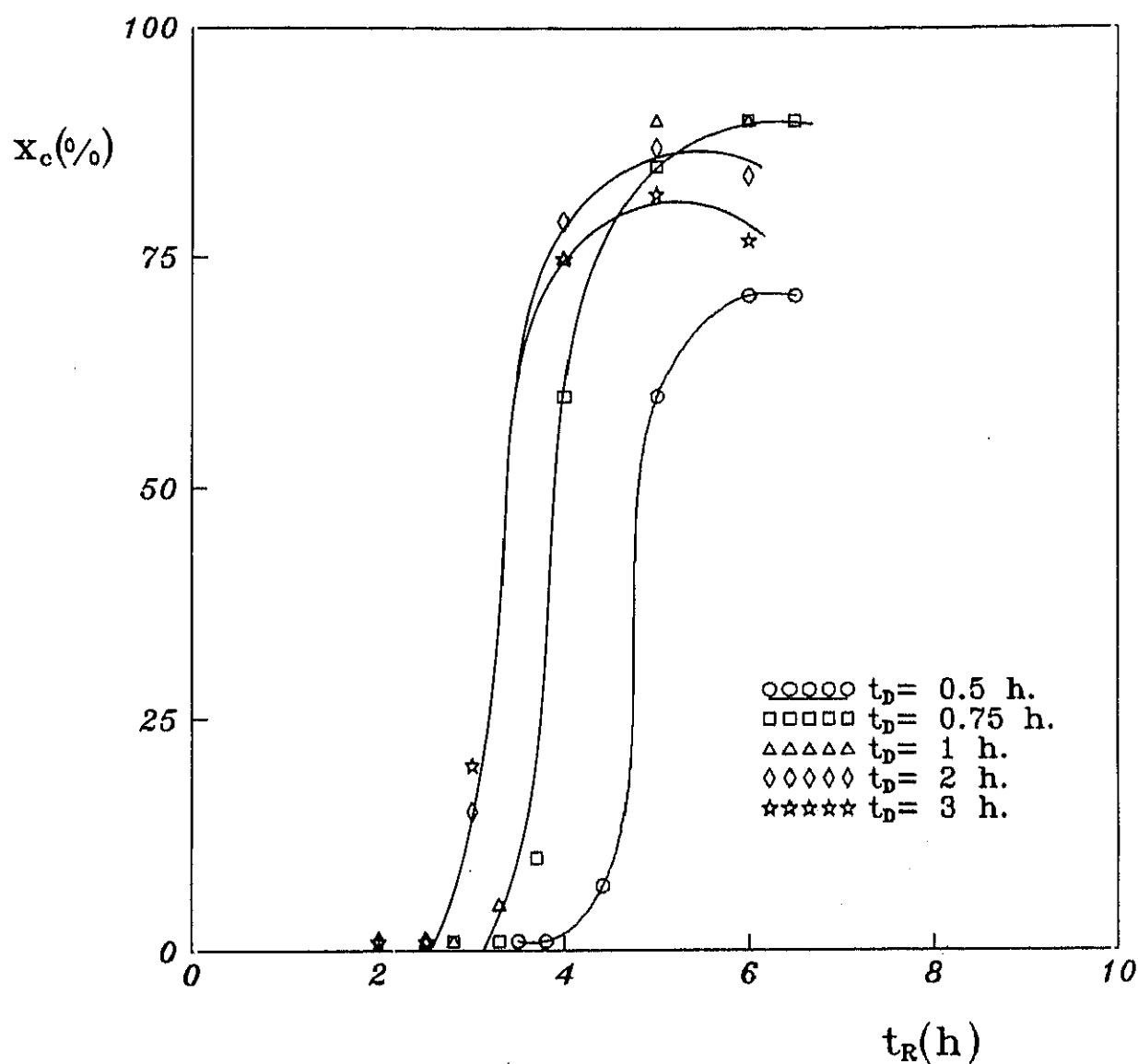


Figura 6.7

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 70^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)

Influencia del tiempo de formación del gel

(Experimentos 3.3 y 3.11 a 3.14)

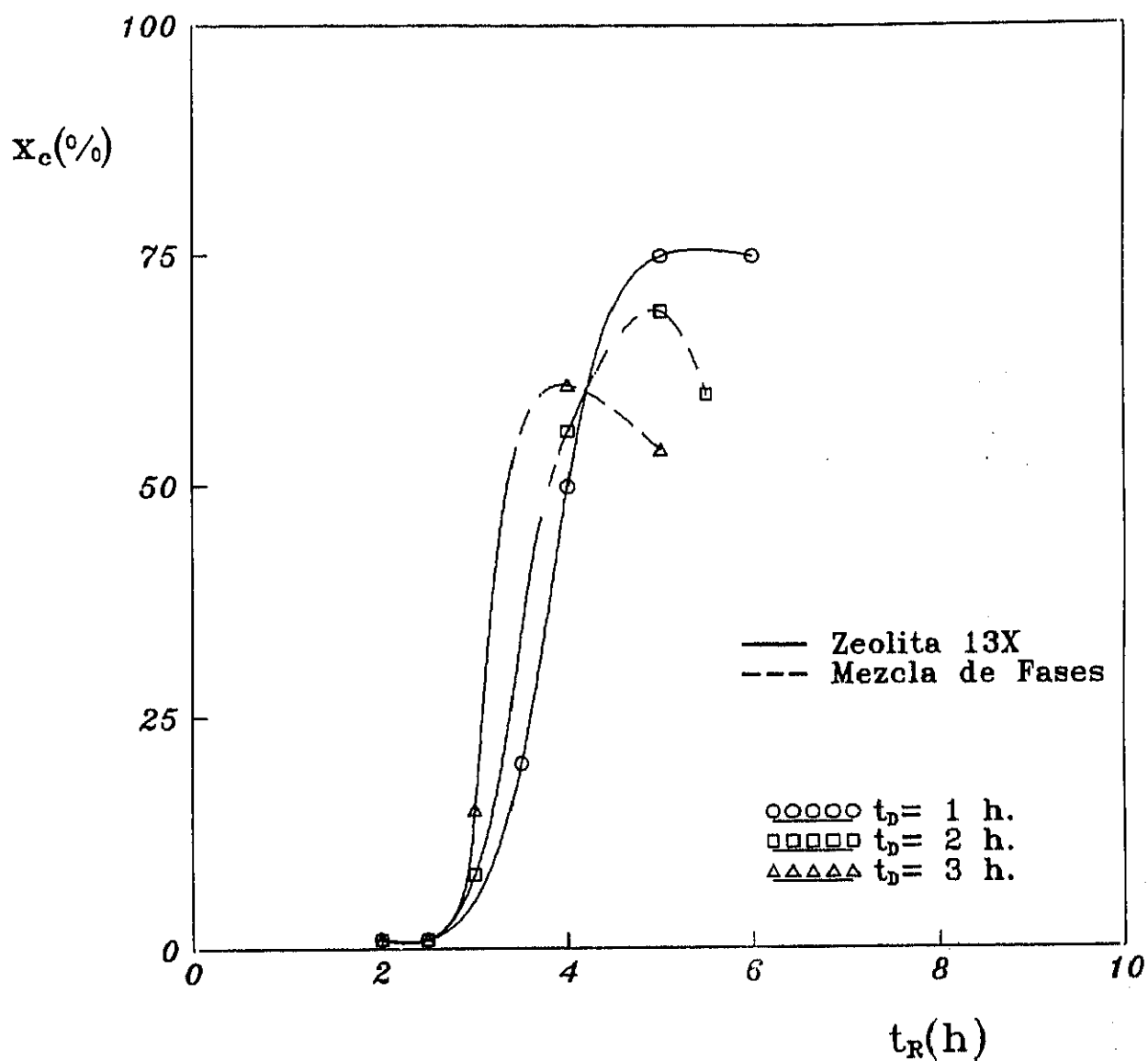


Figura 6.8

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 80^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)
 Influencia del tiempo de formación del gel
 (Experimentos 3.15 a 3.17)



Figura 6.9
Microfotografía de zeolita 13X
(Experimento 3.17)

6.1.5. ENVEJECIMIENTO.

En investigaciones anteriores realizadas en nuestro Departamento utilizando reaccionantes puros y comerciales, se pudo comprobar que el envejecimiento produce un aumento de la nucleación del gel amorfo, aumentando por ello su reactividad, siendo este efecto menos acusado a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento (Uguina, 1979).

Con el fin de evaluar la conveniencia de envejecer el gel, se realizaron síntesis comparativas a partir de geles sometidos a distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento, manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis (Tabla 5.4). De los datos obtenidos se deduce que la nucleación de zeolita 13X como única fase cristalina solo se favorece cuando el envejecimiento del gel se realiza a temperaturas bajas ($T_E = 20^\circ\text{C}$) y tiempos elevados ($t_E \geq 12\text{h}$).

En la figura 6.10 se representan las curvas cinéticas obtenidas con geles envejecidos a una temperatura de 20°C y distintos tiempos. Se puede observar que el período de nucleación t_n , disminuye al aumentar el de envejecimiento t_E , variación que es menos acusada a medida que este aumenta. También se puede observar que en las síntesis realizadas con geles sometidos a periodos de envejecimiento inferiores a 12 horas comienza a nuclearse zeolita P durante el periodo de crecimiento de la zeolita 13X, la cual se transforma rápidamente en zeolita P.

En las figuras 6.11 y 6.12 se representan las curvas cinéticas obtenidas con geles envejecidos a 30 y 40°C y distintos tiempos. Se puede observar como un aumento de la temperatura de envejecimiento favorece notablemente la formación de zeolita P independientemente del tiempo de envejecimiento utilizado.

Por otra parte, en la tabla 5.4 se puede observar que en todas las síntesis en las que se obtuvo una mezcla de fases, la primera impureza cristalina formada fue zeolita P en su forma tetragonal (P_t), la cual se transformaba completamente a lo largo de la cristalización en zeolita P cúbica (P_c). La transformación de zeolita P_t en P_c parece comenzar cuando la velo-

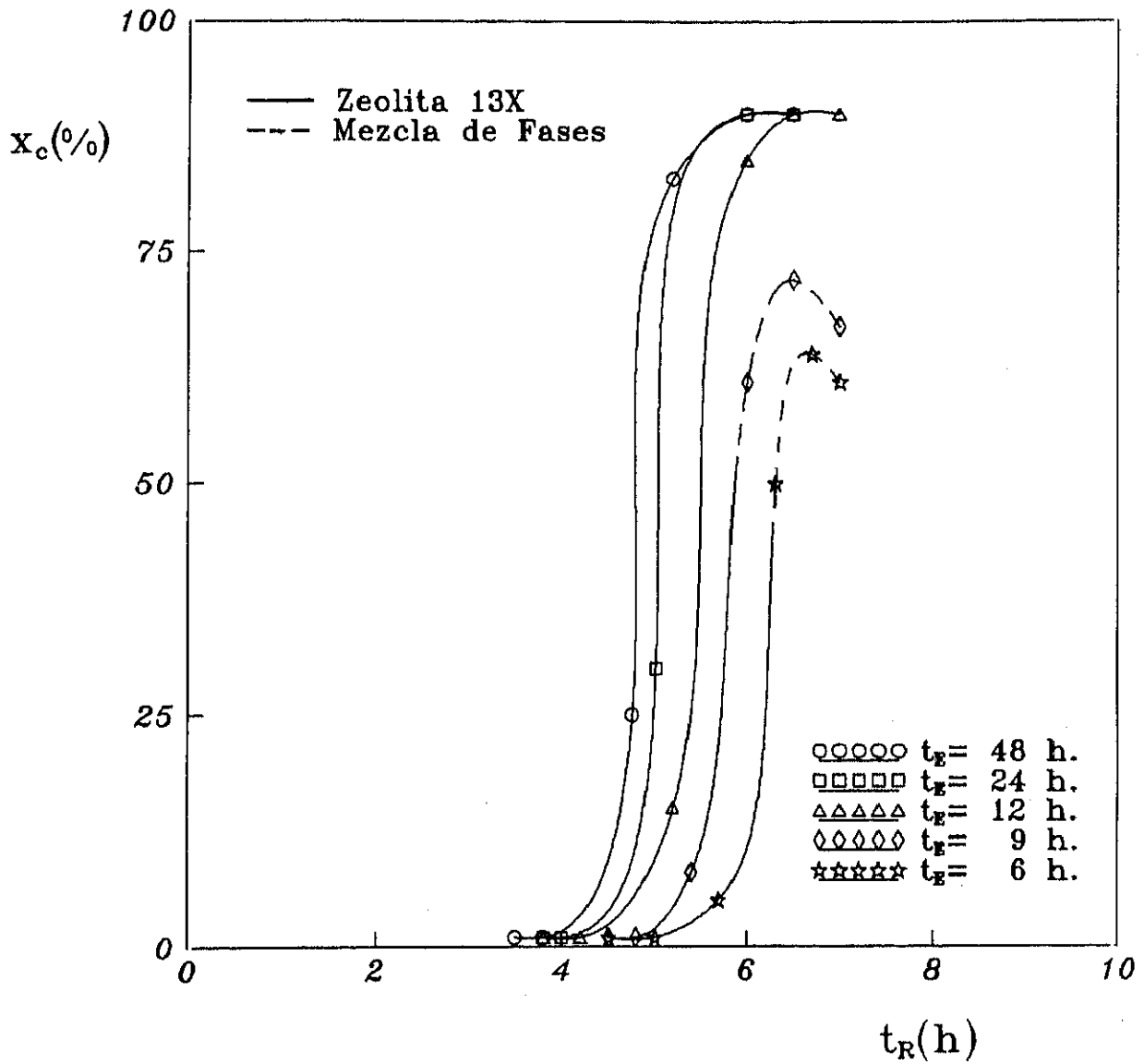


Figura 6.10
Influencia del periodo de envejecimiento ($T_E = 20^\circ\text{C}$)
(Experimentos 4.1 a 4.5)

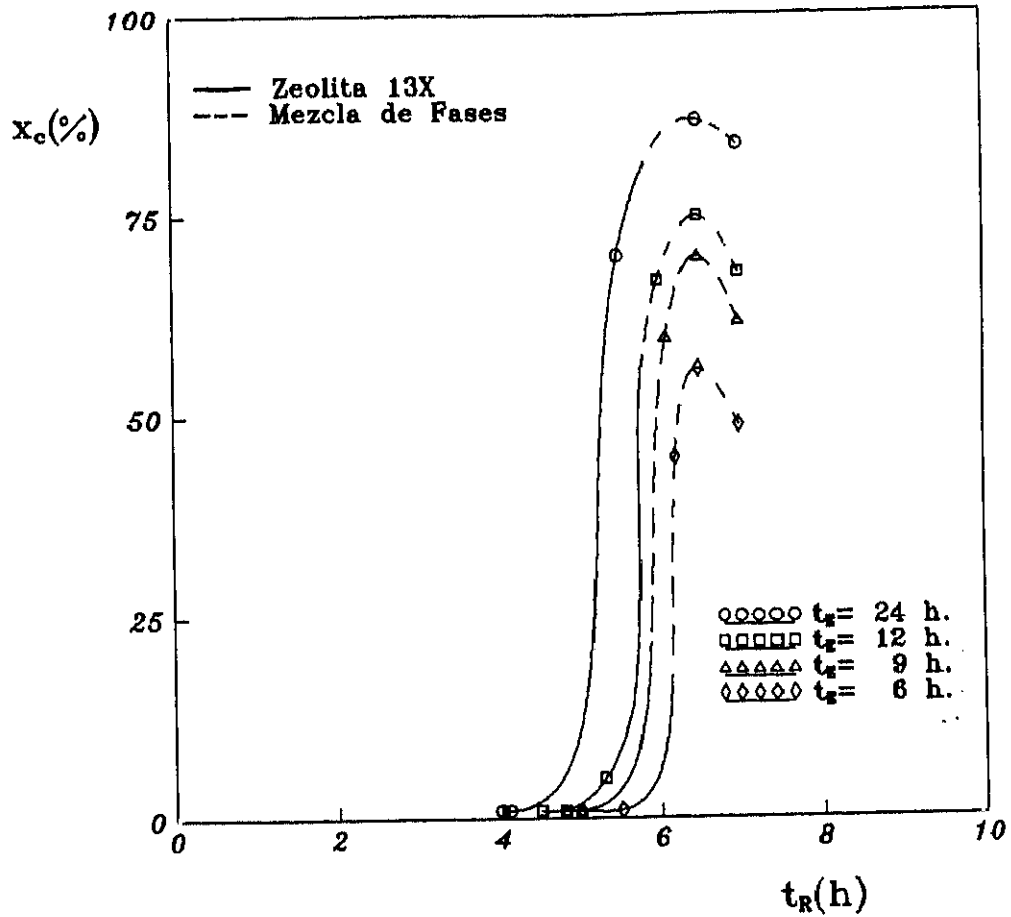


Figura 6.11

Influencia del periodo de envejecimiento ($T_E = 30^\circ\text{C}$)
(Experimento 4.6 a 4.9)

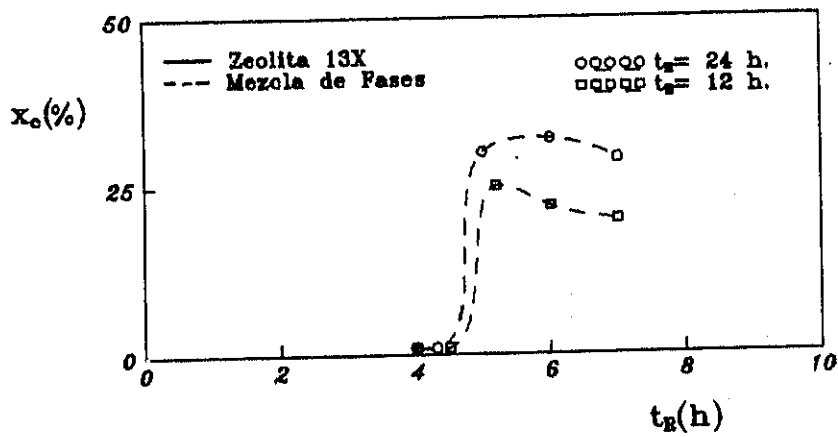


Figura 6.12

Influencia del periodo de envejecimiento (40°C)
(Experimentos 4.10 y 4.11)

cidad de cristalización de la zeolita P_t disminuye, lo cual coincide con un aumento de la relación Si/Al de la fase líquida. Este aumento está provocado por la formación de zeolitas 13X y P_t , las cuales poseen una relación Si/Al menor que el gel amorfo de partida.

Por último, en la tabla 5.4, se puede observar que las mayores capacidades de cambio corresponden a las reacciones en las que se ha obtenido zeolita 13X pura, es decir a una T_E de 20°C y con tiempos de envejecimiento de 12 horas o superiores. En las muestras con mezcla de fases, el intercambio es menor debido a que las partículas de zeolita P crecen sobre los cristales de zeolita 13X (Figura 6.9), dificultando la difusión de los cationes a través de los poros de la zeolita 13X, y a que la zeolita P posee una capacidad de intercambio muy pequeña debido a las dimensiones de sus canales y cavidades.

Por todo ello, y puesto que como se ha dicho anteriormente, los costes de las instalaciones para la fabricación de la zeolita aumentan considerablemente al hacerlo t_E se seleccionó como temperatura de envejecimiento más adecuada 20°C y tiempos de 12 horas, tiempo mínimo necesario con el que se obtienen geles que conducen a zeolita 13X de elevada cristalinidad.

6.1.6. CRISTALIZACION.

i) Selección de las condiciones de cristalización.

La cinética de la cristalización, como se indicó en el apartado 2.1 implica dos periodos, en primer lugar la nucleación o formación de núcleos cristalinos en el medio de reacción debido a la sobresaturación y en segundo lugar el crecimiento de estos núcleos. Por tanto, para optimar la etapa de cristalización es necesario controlar las variables que afectan a ambos periodos.

Las variables más significativas de este proceso de cristalización son: la temperatura T_R , la velocidad de agitación N_R , el porcentaje de iniciador (siembra), y la composición del gel definida por las relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 , $(Na_2O + K_2O)/SiO_2$, $K_2O/(Na_2O + K_2O)$ y $H_2O/(Na_2O + K_2O)$,

dependiendo de esta última fundamentalmente la sobresaturación del medio de cristalización.

A fin de investigar la influencia de estas variables, en ausencia de iniciador, sobre la cinética de cristalización y seleccionar las condiciones más adecuadas que condujesen a una zeolita 13X que cumpliera las especificaciones exigidas para su uso en detergentes, se planteó un diseño factorial de 32 experimentos (Tabla 6.1) en los siguientes intervalos de cada una de estas variables:

Temperatura de cristalización, T_R : 70 - 90°C

Velocidad de agitación, N_R : 125 - 750 r.p.m.

Composición del gel (relaciones molares):

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2,9 - 4,5

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$: 1 - 1,8

$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$: 0

$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$: 30 - 50

Estos intervalos, teniendo en cuenta las circunstancias apuntadas en el apartado 6.1.1, se fijaron inicialmente basandonos en la bibliografía consultada y en la experiencia adquirida anteriormente en nuestro Departamento sobre síntesis de zeolita 13X (Uguina, 1979) (Covian, 1986).

De los resultados obtenidos, se puede observar que en todos los experimentos realizados a 90°C (Experimentos 5.1 a 6.8), se obtienen mezclas de distintas fases zeolíticas. Así, en el caso de los experimentos realizados con elevados valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4,5) (Exp. 5.1 a 5.4 y 6.1 a 6.4), se obtienen las siguientes mezclas de zeolitas en función de las características de los geles cristalizados:

- Zeolita 13X impurificada con zeolita P (cúbica o tetragonal): geles diluidos ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$) y de alta reactividad ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,8$); geles de alta concentración ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$) y baja reactividad ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$).
- Zeolita 13X impurificada con zeolita 4A: geles altamente concentrados y muy reactivos.
- Mezcla de zeolitas P (cúbica y tetragonal): geles poco reactivos y

TABLA 6.1

Diseño factorial de experimentos. Zeolitas obtenidas.

Exp.	T (°C)	N (r.p.m.)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Zeolita
5.1	90	750	4,5	1,8	50	X, P _c
5.2	90	750	4,5	1,8	30	X, A
5.3	90	750	4,5	1	50	P _c , P _t
5.4	90	750	4,5	1	30	X, P _c
5.5	90	750	2,9	1,8	50	X, A, P _c
5.6	90	750	2,9	1,8	30	X, A
5.7	90	750	2,9	1	50	P _c , P _t
5.8	90	750	2,9	1	30	X, A
6.1	90	125	4,5	1,8	50	X, P _c
6.2	90	125	4,5	1,8	30	X, A
6.3	90	125	4,5	1	50	P _c , P _t
6.4	90	125	4,5	1	30	X, P _c
6.5	90	125	2,9	1,8	50	X, A
6.6	90	125	2,9	1,8	30	X, A
6.7	90	125	2,9	1	50	P _c , P _t
6.8	90	125	2,9	1	30	X, A
7.1	70	750	4,5	1,8	50	X, P _c
7.2	70	750	4,5	1,8	30	X
7.3	70	750	4,5	1	50	P _c , P _t
7.4	70	750	4,5	1	30	X
7.5	70	750	2,9	1,8	50	X
7.6	70	750	2,9	1,8	30	X, A
7.7	70	750	2,9	1	50	P _c , P _t
7.8	70	750	2,9	1	30	X, P _t
8.1	70	125	4,5	1,8	50	X
8.2	70	125	4,5	1,8	30	X
8.3	70	125	4,5	1	50	P _c , P _t
8.4	70	125	4,5	1	30	X
8.5	70	125	2,9	1,8	50	X
8.6	70	125	2,9	1,8	30	X, A
8.7	70	125	2,9	1	50	P _t
8.8	70	125	2,9	1	30	X

muy diluídos.

El efecto de la velocidad de agitación en estos experimentos se manifiesta en un mayor porcentaje de zeolita P_c en las mezclas con zeolita 13X cuando las reacciones se llevaron a cabo con elevadas velocidades de agitación, lo que parece indicar una cierta influencia de la misma sobre el tipo de zeolita cristalizada.

En cuanto a los experimentos realizados con bajas relaciones SiO_2/Al_2O_3 (2,9) y 750 r.p.m. (Exp. 5.5 a 5.8), la zeolita 13X aparece impurificada en todos ellos con porcentajes más o menos elevados de zeolita 4A, excepto en el experimento 5.7 en el que sólo se obtuvo zeolita P en sus formas cúbica y tetragonal. Esto indica que la composición de estos geles favorece la formación de zeolita 4A a elevadas temperaturas, obteniéndose sólo altos porcentajes de zeolita 13X cuando el gel es poco reactivo ($Na_2O/SiO_2 = 1$) y la concentración elevada ($H_2O/Na_2O = 30$). Estos resultados son prácticamente coincidentes con los que se obtienen al disminuir la velocidad de agitación a 125 r.p.m. (Exp. 6.5 a 6.8), exceptuando la nucleación de zeolita P_c en el experimento 5.5 ($Na_2O/SiO_2 = 1,8$; $H_2O/Na_2O = 50$) realizado a 750 r.p.m. a diferencia del 6.5 realizado con 125 r.p.m. e idénticas relaciones molares.

Así, de los experimentos realizados a elevadas temperaturas (90°C) se deduce lo siguiente:

- elevadas temperaturas de cristalización (90°C) determinan, según la composición del gel, la formación de zeolitas cuya cinética de cristalización se ve favorecida a estas temperaturas (zeolita 4A), o de zeolitas más estables que la 13X (zeolita P cúbica o P tetragonal).
- elevadas velocidades de agitación parecen favorecer la disolución de los núcleos cristalinos de zeolita 13X, cristalizando posteriormente zeolitas más estables como es la zeolita P en sus formas cúbica y tetragonal.
- los geles que podemos considerar poco reactivos debido a la baja relación Na_2O/SiO_2 y a la elevada relación H_2O/Na_2O conducen a la

formación de zeolitas cuya cinética de cristalización es lenta y la zeolita final obtenida más estable, como es el caso de las zeolitas P_c y P_t . Este hecho es independiente de la temperatura de cristalización, de la velocidad de agitación y de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 del gel cristalizado.

- los geles formados con elevada relación Na_2O/SiO_2 (1,8) y muy concentrados ($H_2O/Na_2O = 30$) conducen mayoritariamente a la formación de zeolita 4A mezclada en mayor o menor proporción con zeolitas 13X, según la relación SiO_2/Al_2O_3 del gel cristalizado.

En la Figura 6.13 se representan las curvas cinéticas obtenidas en los experimentos realizados con geles de alta reactividad y muy diluidos ($Na_2O/SiO_2 = 1,8$; $H_2O/Na_2O = 50$) y con geles poco reactivos y concentrados ($Na_2O/SiO_2 = 1$; $H_2O/Na_2O = 30$) los cuales parecen ser dos vías de síntesis a partir de las cuales se obtiene zeolita 13X de elevada cristalinidad y pureza. En esta Figura se puede observar que los periodos de nucleación son mayores en los experimentos 5.1, 5.5, 6.1 y 6.5 realizados con geles de alta reactividad y muy diluidos, mientras que con el otro tipo de geles se observa un aumento del periodo de nucleación en los experimentos 5.4 y 6.4 realizados con geles de relación SiO_2/Al_2O_3 de 4,5 lo que parece confirmar la ligera influencia de esta relación sobre el tiempo de cristalización (Kostinko, 1982).

En los experimentos llevados a cabo con una temperatura de cristalización de 70°C (Experimentos 7.1 a 8.8) se obtuvieron zeolitas 13X de mayor pureza que en los experimentos realizados a 90°C, lo que confirma que independientemente de la velocidad de agitación y de la composición del gel, temperaturas elevadas no favorecen la formación de zeolita 13X. Si comparamos los resultados obtenidos en los experimentos realizados a igual relación molar SiO_2/Al_2O_3 (4,5) y con velocidades de agitación de 750 r.p.m. (Experimentos 7.1 a 7.4) y 125 r.p.m. (Experimento 8.1 a 8.4), podemos observar que excepto en los experimentos llevados a cabo con geles muy diluidos ($H_2O/Na_2O = 50$) y poco reactivos ($Na_2O/SiO_2 = 1$) en los cuales solo se obtuvo zeolita P en sus formas cúbica y tetragonal, y en el experimento 7.1 realizado con 750 r.p.m. en el que se obtuvo una mezcla de zeolita 13X y zeolita P cúbica, lo cual confirma la influencia de la velocidad de agitación sobre la nuclea-

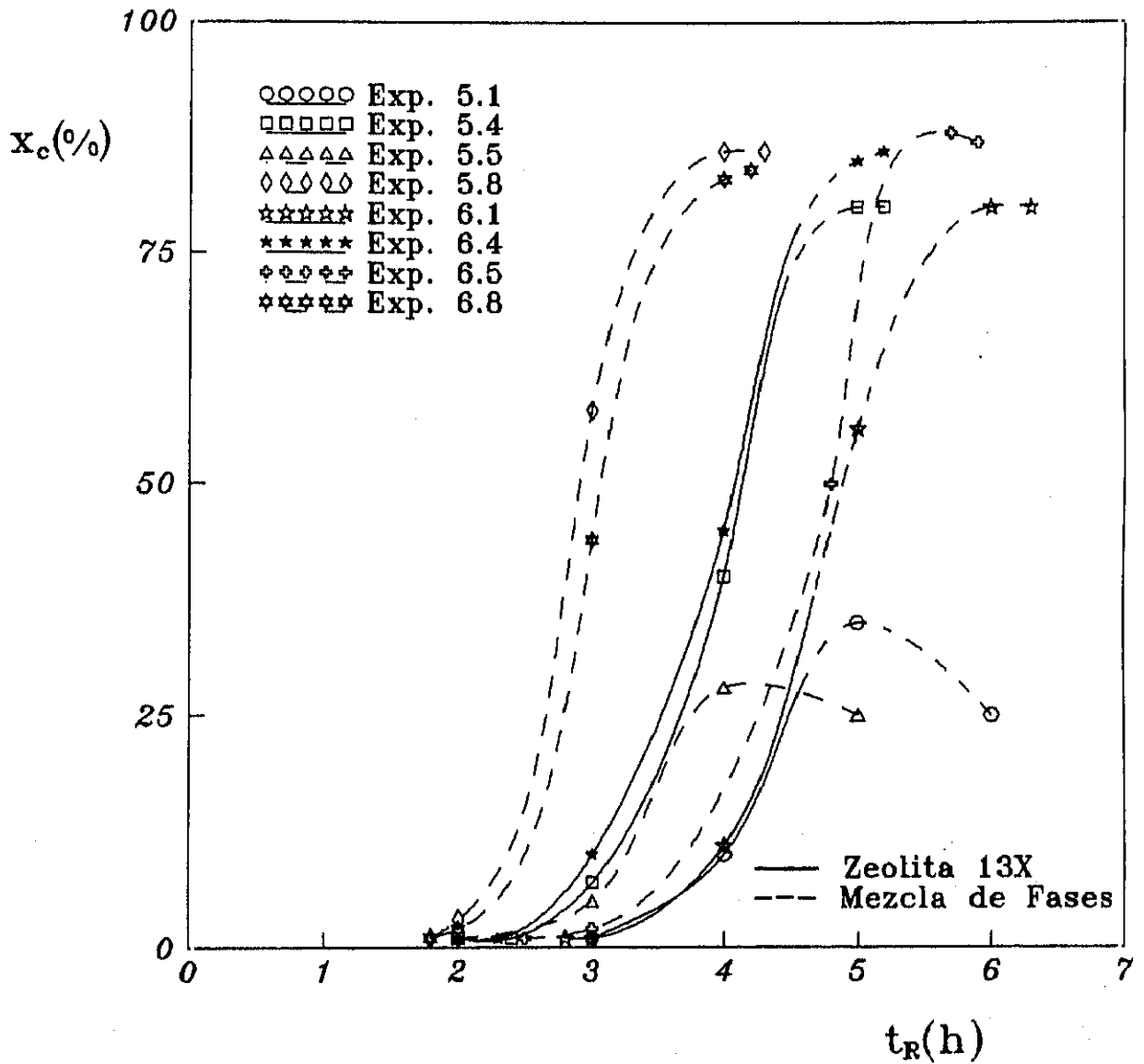


Figura 6.13

Selección de las condiciones de cristalización:
Diseño factorial

ción de zeolita P, en los restantes experimentos se obtienen zeolitas 13X puras, las cuales sin embargo poseen unos grados de cristalinidad bajos no superando en ningún caso el 50%. Las capacidades de cambio de estas zeolitas son también bajas debido tanto a su baja cristalinidad como a su alta relación Si/Al provocada por la alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los geles cristalizados en estos experimentos.

En los experimentos realizados con bajas relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,9) y diferentes velocidades de agitación, 750 r.p.m. (Experimentos 7.5 a 7.8) y 125 r.p.m. (Experimentos 8.5 a 8.8) sólo se ha obtenido zeolita 4A cuando se trabajó con geles muy concentrados y reactivos a diferencia de lo obtenido con temperaturas de 90°C, lo que confirma que elevadas temperaturas favorecen la nucleación de zeolita 4A. Por otro lado, si comparamos los resultados obtenidos a diferentes velocidades de agitación observamos nuevamente que al aumentar esta variable se favorece la nucleación de zeolita P así como que al trabajar con geles poco reactivos y diluidos solo se nuclea zeolita P en sus formas cúbica y tetragonal, independientemente de la velocidad de agitación.

Entre los experimentos realizados con geles de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,9$ y baja velocidad de agitación (125 r.p.m.) se han obtenido zeolitas 13X puras de elevados grados de cristalinidad y capacidades de cambio así como tamaños de partícula aceptables (Tablas 5.7 y 5.8) en los experimentos llevados a cabo con dos tipos de geles:

- geles poco reactivos ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$) y concentrados ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$) (GEL 1)
- geles muy reactivos ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,8$) y diluidos ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$) (GEL 2)

En la Figura 6.14 se representan las curvas cinéticas obtenidas en los experimentos en los que se alcanzaron grados de cristalinidad elevados y se realizaron con uno de los tipos de geles anteriormente comentados. En estas curvas cinéticas se puede observar que al igual que en las obtenidas a 90°C la cristalización de los geles poco reactivos y concentrados es más rápida que la de los geles más reactivos y diluidos, alcanzandose en todos los casos grados de cristalinidad próximos al máximo teórico alcanzable (95%).

De todo lo expuesto se deduce lo siguiente:

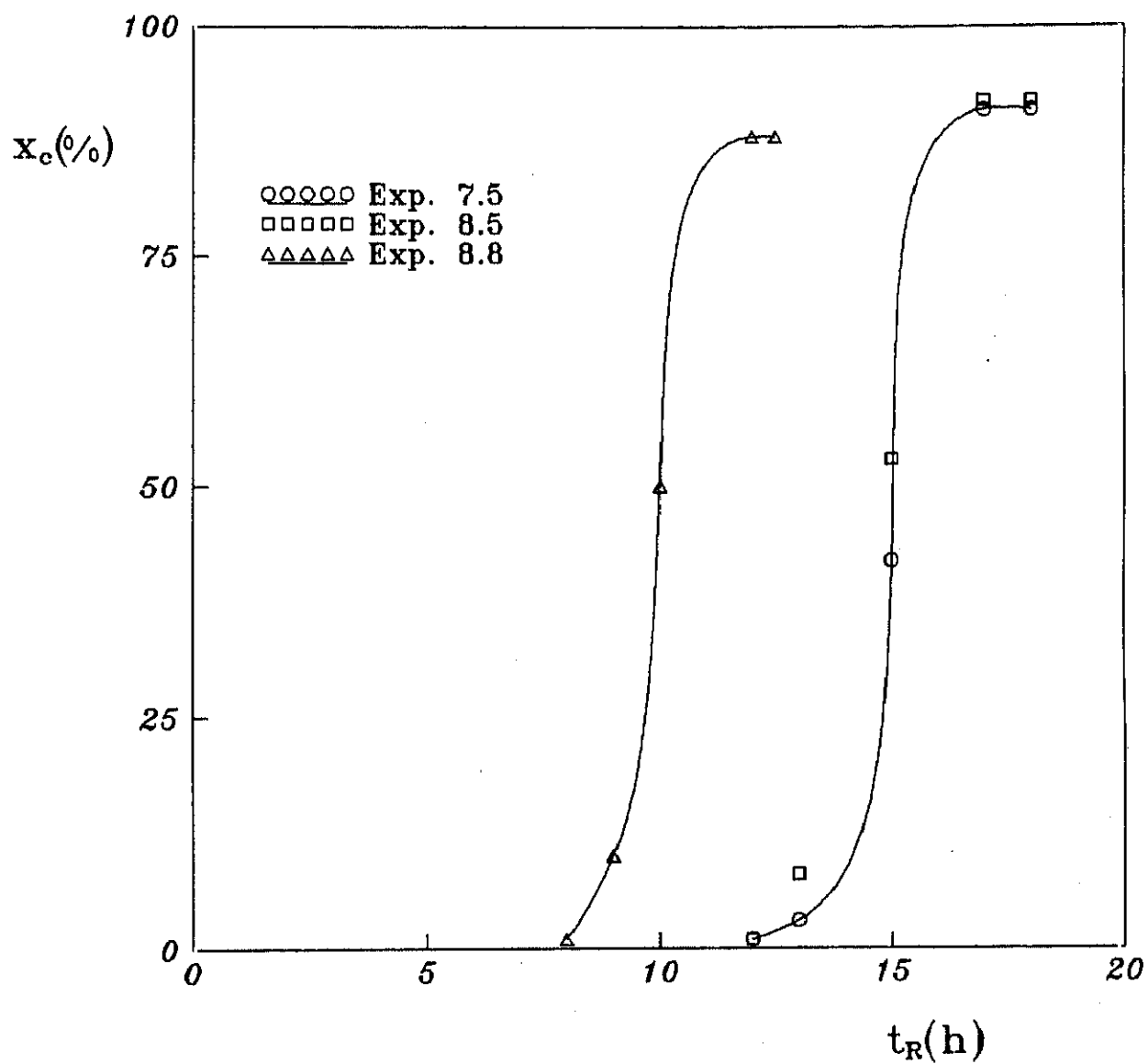


Figura 6.14

Selección de las condiciones de cristalización:
Diseño factorial

- La síntesis de zeolita 13X de baja relación Si/Al se ve favorecida a bajas temperaturas y velocidades de agitación.

- La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel debe ser lo más baja posible ya que valores altos de esta variable no conducen en ningún caso a zeolitas 13X con elevadas cristalinidades y bajas relaciones Si/Al.

- Las combinaciones de las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ conducen en dos casos ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,8$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$) a zeolitas 13X con unas propiedades muy próximas a las exigidas para su uso en la formulación de detergentes.

- La aparición de mezclas de zeolita 4A y zeolita 13X se ve favorecida a relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bajas, a altas temperaturas y cuando se trabaja con geles muy reactivos y concentrados. En la Figura 6.15 se muestra una microfotografía del producto de reacción obtenido en el experimento 8.6 en el que se obtuvo una mezcla de zeolitas 4A y 13X.

- La formación de zeolitas P como impureza de la 13X se ve favorecida a altas temperaturas y relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a elevadas velocidades de agitación y al trabajar con geles poco reactivos y diluidos. En todos los casos en los que se obtuvo zeolita P se ha observado que en primer lugar se nuclea la zeolita P tetragonal (P_t), la cual a lo largo de la cristalización degenera y desaparece para formarse la zeolita P cúbica (P_c), como se muestra en la Figura 6.16 donde se representan las curvas cinéticas obtenidas en el experimento 7.3.

En la Figura 6.17 se presenta una microfotografía de una muestra de este experimento en la que coexisten ambas fases cristalinas, pudiéndose observar que tanto la zeolita P tetragonal como la P cúbica cristalizan como las esferas típicas de la zeolita P lo que indica la similitud de sus características estructurales.

El hecho de que para un mismo gel se nuclea en primer lugar la zeolita P tetragonal parece indicar que la energía de activación del crecimiento de esta zeolita es menor que para la zeolita P_c . Por otra parte, al aumentar el tiempo de reacción el gel se va disolviendo en la fase líquida y puesto que



Figura 6.15

Selección de las condiciones de cristalización:
Microfotografía de una mezcla de zeolitas 4A y 13X
(Experimento 8.6)

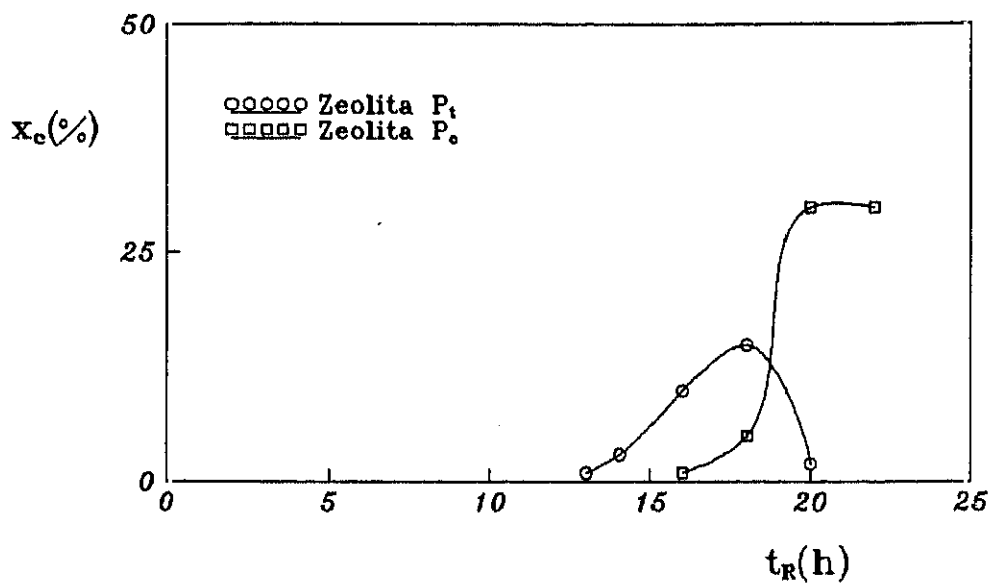


Figura 6.16

Selección de las condiciones de cristalización:

Cristalización relativa de zeolitas P_c y P_t

(Experimento 7.3)

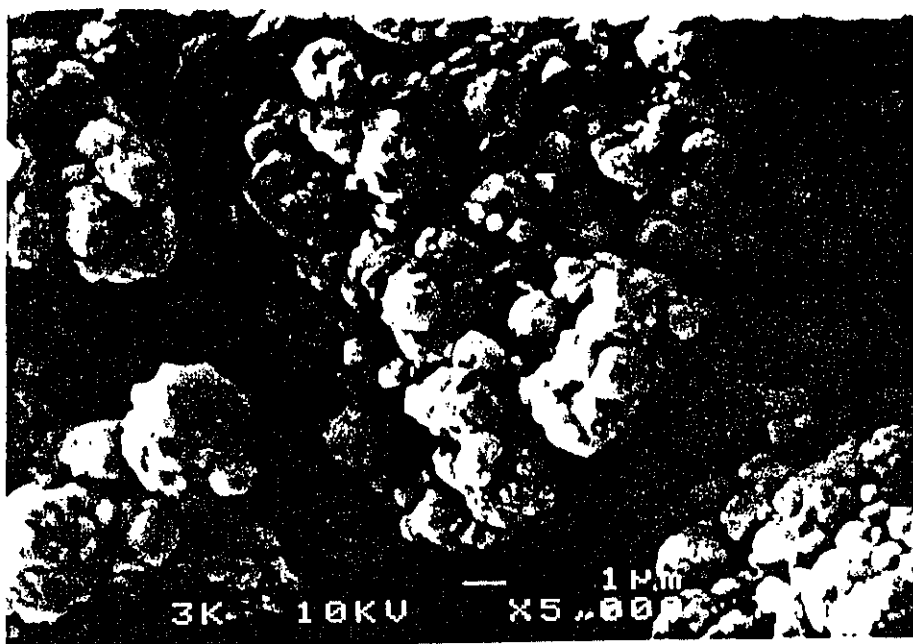


Figura 6.17

Selección de las condiciones de cristalización:

Microfotografía de una mezcla de zeolitas P_c y P_t

(Experimento 7.3)

la zeolita P tetragonal que cristaliza posee una relación Si/Al inferior a la del gel, la fase líquida se va enriqueciendo en Si lo que unido a una disminución en la velocidad de cristalización de esta zeolita parece favorecer el inicio de la nucleación de zeolita P cúbica, la cual crece rápidamente a costa de la disolución de la fase tetragonal.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño factorial, se seleccionaron dos tipos de geles de baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\leq 2,9$), a partir de los cuales se puede obtener zeolita 13X de propiedades adecuadas para su utilización en la formulación de detergentes, realizándose un estudio independiente con cada uno de estos geles:

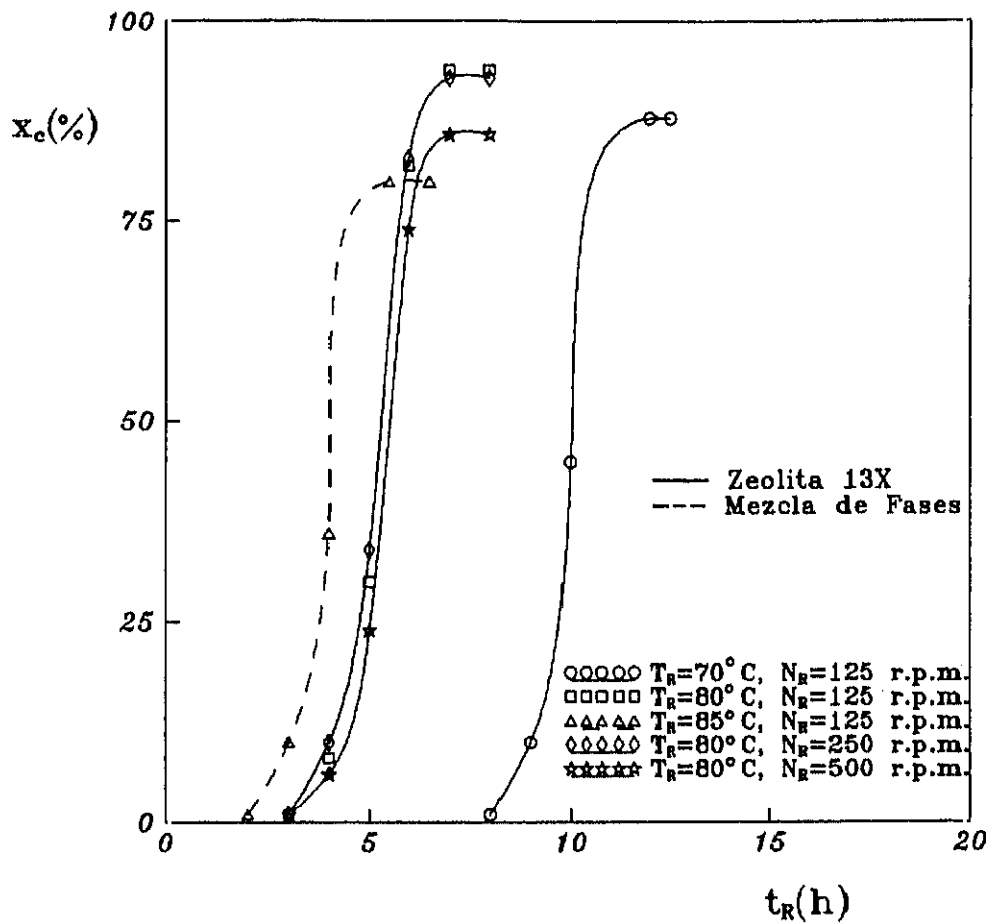
- Geles de baja reactividad ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \leq 1,2$) y alta concentración ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \leq 36$), GEL 1.
- Geles de alta reactividad ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \geq 1,7$) y baja concentración ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 46$), GEL 2.

ii) *Optimación de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1).*

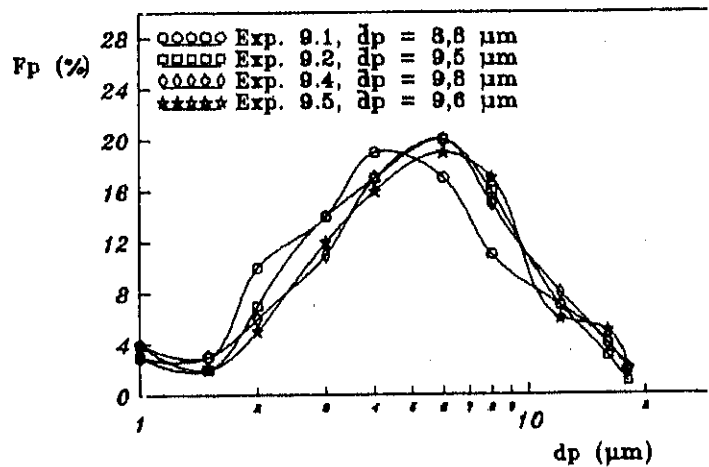
- Temperatura de cristalización, T_R y velocidad de agitación, N_R .

Como se ha comentado, con este gel se obtenían los mejores resultados a bajas temperaturas (70°C) y bajas velocidades de agitación (125 r.p.m.). Dado que a estas temperaturas los tiempos de cristalización son excesivos y que con tan bajas velocidades de agitación no está garantizada la homogeneización del medio, se realizaron experimentos comparativos de síntesis modificando dichas variables a fin de encontrar los valores óptimos de las mismas (Tabla 5.9).

Las curvas cinéticas y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.18. Puede observarse que al aumentar la temperatura de cristalización disminuyen los periodos de nucleación y crecimiento y que a una temperatura de 85°C se obtiene una mezcla de zeolitas 4A y 13X. Por otra parte se puede observar que al aumentar la velocidad de agitación a 500 r.p.m. se alcanzan grados de cristalinidad inferiores, esto probablemente sea debido a un efecto de disolución de la zeolita motivado por una excesiva



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.18

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la temperatura y de la velocidad de agitación
(Experimentos 9.1 a 9.5)

agitación.

Las curvas de distribución de tamaños de partícula obtenidas se desplazan a la derecha al aumentar la temperatura de cristalización, asimismo estas curvas muestran la existencia de un alto porcentaje de partículas con tamaños inferiores a $1\ \mu\text{m}$ por lo que el tamaño final de la zeolita debe ser ajustado con la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ la cual determina la saturación del medio.

Por otro lado también puede observarse que la máxima capacidad de cambio obtenida corresponde a los experimentos en los que se ha alcanzado mayor cristalinidad ya que la relación Si/Al de todas estas zeolitas es similar. Los grados de blancura son muy similares en todos los casos (Tabla 5.9).

Por todo ello, se ha seleccionado para este gel una temperatura de cristalización de 80°C y una velocidad de agitación de 250 r.p.m..

- Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Una vez fijadas la temperatura de cristalización y la velocidad de agitación, se estudió la posible reducción de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel con el fin de reducir la relación Si/Al de la zeolita 13X sintetizada, aumentando con ello su capacidad de cambio. Para ello se realizaron 3 experimentos comparativos de síntesis disminuyendo el valor de esta variable (Tabla 5.10). En las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.19) se puede observar que al trabajar con valores de esta relación molar inferiores a 2,9 se obtienen porcentajes crecientes de zeolita 4A junto con la zeolita 13X, no afectando practicamente esta variable al resto de las propiedades de la zeolita por lo que se seleccionó el valor de 2,9 como el más adecuado.

- Relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Con el fin de estudiar la influencia de esta variable sobre las propiedades de la zeolita 13X obtenida se realizaron 4 experimentos comparativos de síntesis (Tabla 5.11) en los que se modificó la misma. En

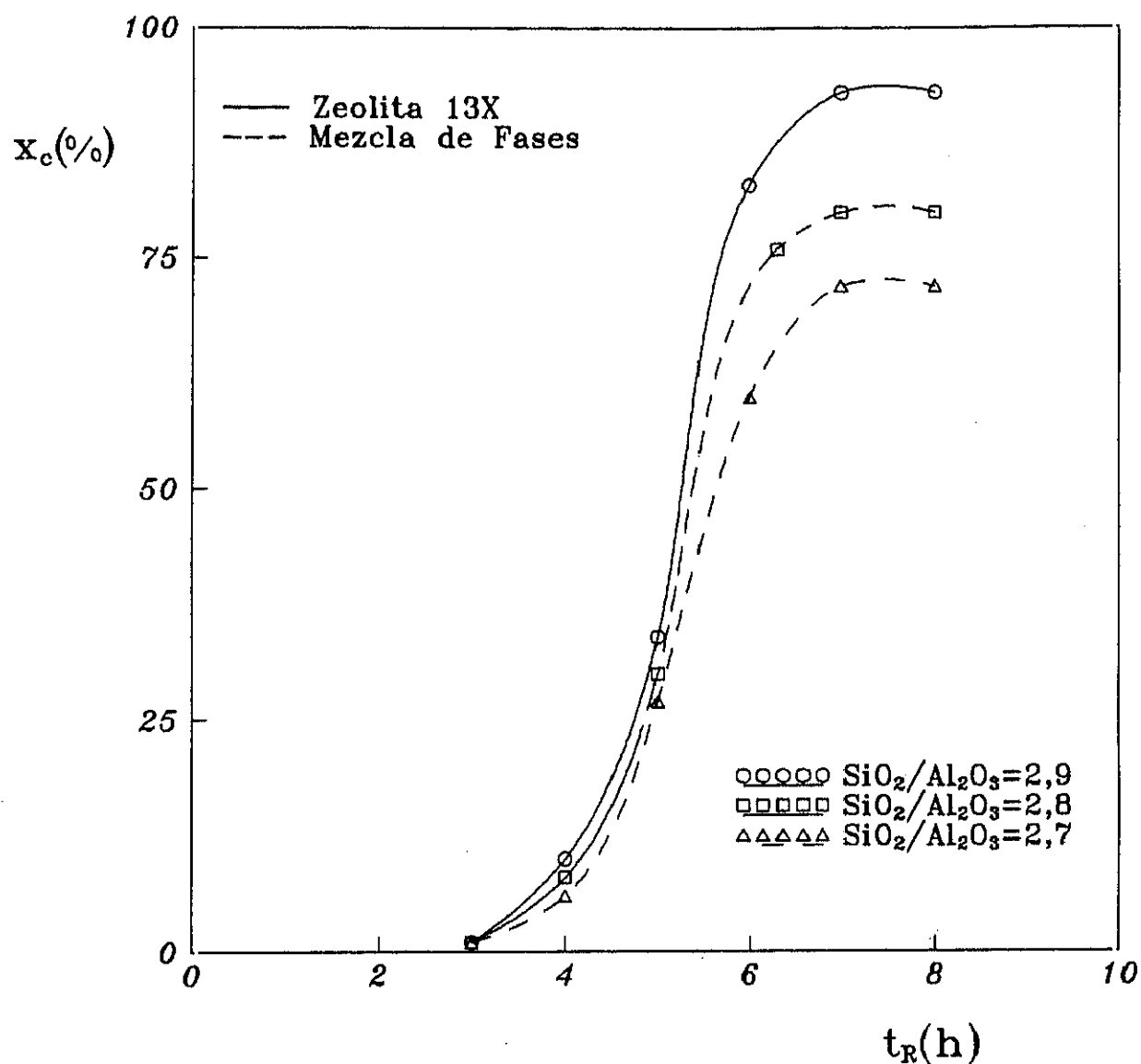


Figura 6.19

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

(Experimentos 10.1 a 10.3)

las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.20) podemos observar que para valores de esta relación superiores a 1 los periodos de crecimiento disminuyen y se favorece la nucleación de zeolita 4A, mientras que valores inferiores provocan una disminución del grado de cristalinidad de la zeolita 13X obtenida. Por otro lado, la relación Si/Al de la zeolita 13X se mantiene prácticamente constante al aumentar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ al igual que el resto de sus propiedades (capacidad de cambio, tamaño de partícula y blancura), por lo que se seleccionó el valor de 1 como el más adecuado para esta variable.

- Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

Con el fin de ajustar el tamaño de partícula de la zeolita 13X sintetizada, se realizaron 4 experimentos modificando la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Tabla 5.12). En la Figura 6.21 se representan las curvas cinéticas y la DTP obtenidas, observándose que al aumentar esta variable lo hacen los periodos de nucleación y de crecimiento de la zeolita, desplazándose a la derecha las curvas de distribución de tamaño de partícula.

Las zeolitas obtenidas en esta serie de experimentos prácticamente cumplen las especificaciones de grado de cristalinidad, capacidad de cambio y blancura. De todas ellas, la obtenida con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 32, es la que tiene una DTP que prácticamente cumple las especificaciones de tamaño de partícula ($\text{dp} < 1\mu\text{m}$: <1%; $\text{dp} > 10\mu\text{m}$: 0%), pues tiene un porcentaje de partículas con $\text{dp} < 1\mu\text{m}$ del 0,7%, inferior al 1% exigido, y el menor porcentaje de partículas con $\text{dp} > 10\mu\text{m}$, 10%, que si bien es superior al exigido (0%), éstas se pueden separar mediante algún dispositivo por ejemplo de tipo ciclónico y moliéndolas incorporarlas de nuevo al producto final.

- Influencia de la adición de potasio.

Puesto que desde el punto de vista de la utilización de la zeolita 13X en la formulación de detergentes, esta debe poseer la mayor capacidad de cambio posible, la relación Si/Al de la zeolita 13X sintetizada debe aproximarse lo máximo posible a 1 (valor similar al de la zeolita 4A). Para disminuir al máximo esta relación, algunos autores proponen sustituir parcialmente el sodio por potasio en el gel a cristalizar (Wolf y col., 1985). Esto se basa en que al ser los iones potasio hidratados más pequeños

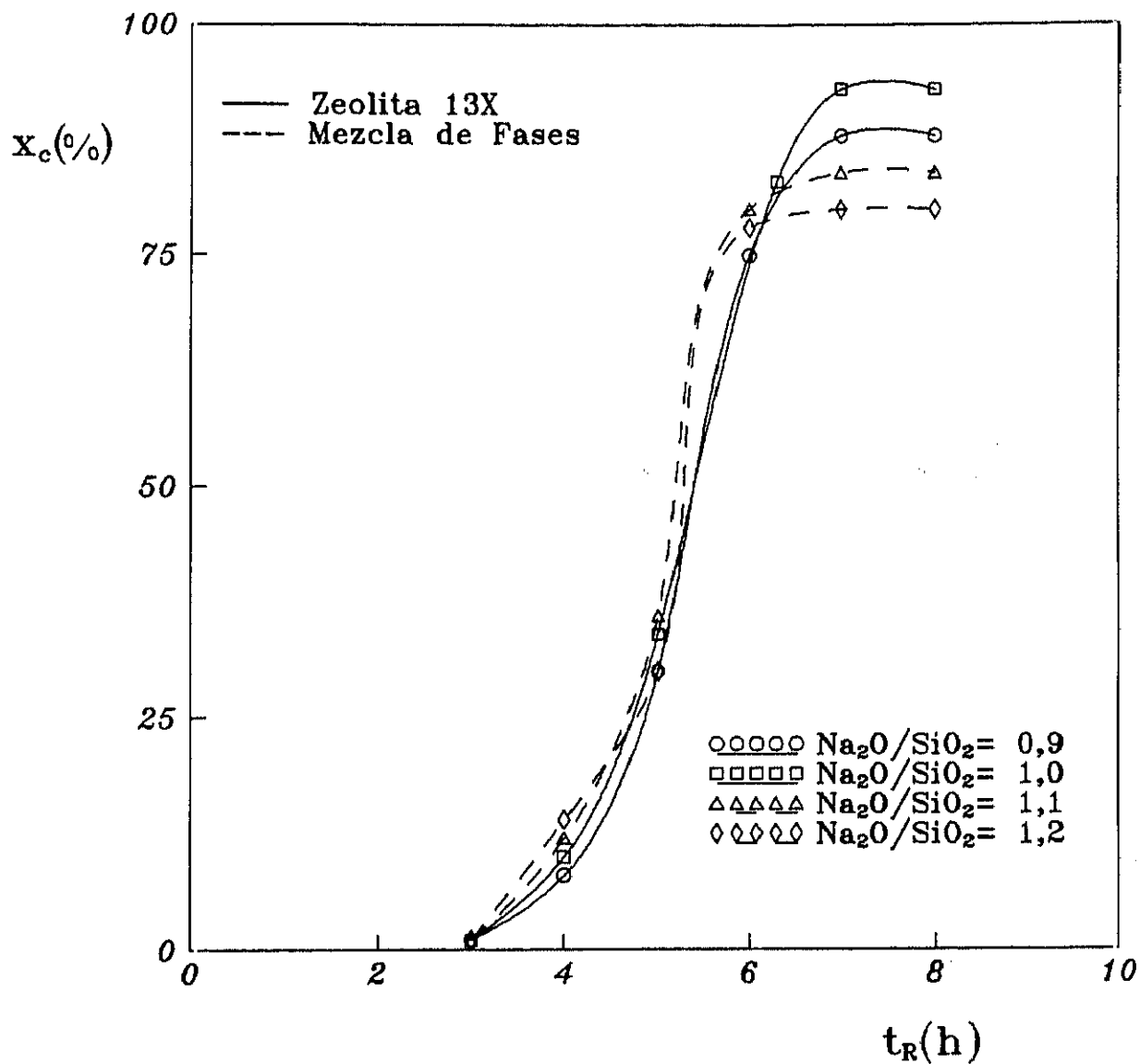
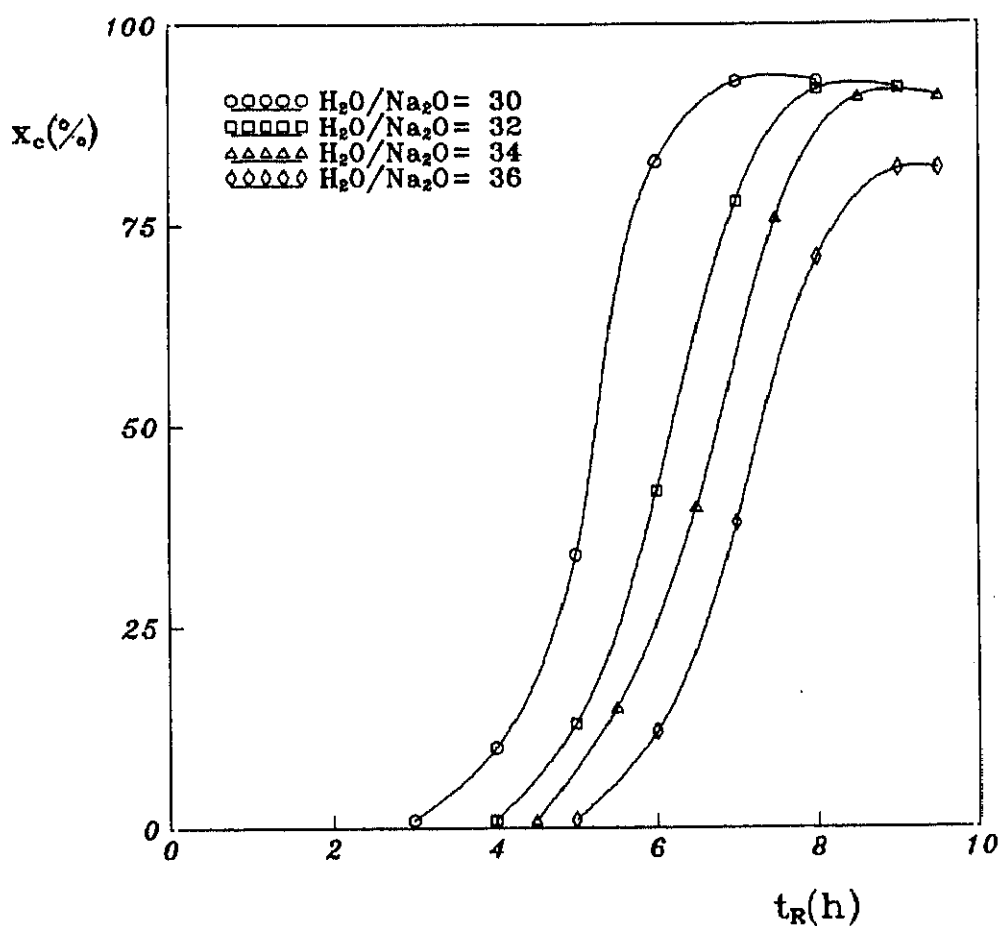


Figura 6.20 :

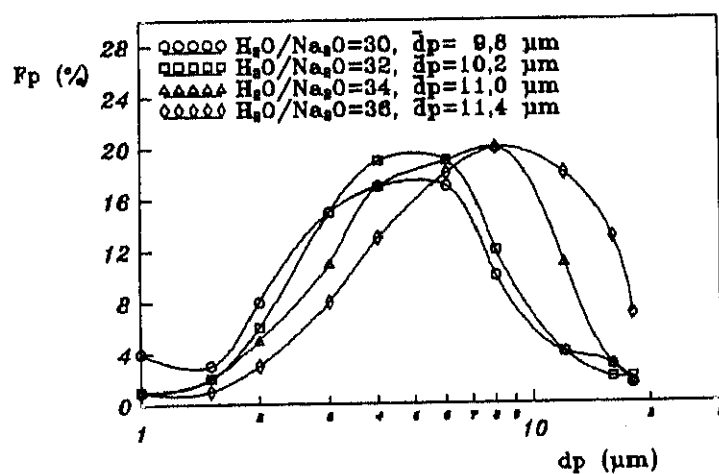
Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

(Experimentos 11.1 a 11.4)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.21

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O
(Experimentos 12.1 a 12.4)

que los de sodio, un mayor número de estos cationes podrían ser alojados en la estructura cristalina, lo cual permitiría aumentar la cantidad de aluminio en la zeolita y por lo tanto disminuir la relación Si/Al. Para estudiar este efecto se realizó una serie de experimentos adicionando hidróxido potásico junto con el hidróxido sódico, para lo que se definió una nueva variable: $K_2O/(Na_2O + K_2O)$.

Los resultados obtenidos (Tabla 5.13) indican que valores de esta variable superiores a 0,1 favorecen la formación de zeolita P, siendo ésta la única fase cristalina formada para valores de 0,2 y superiores. En la Figura 6.22 se muestran las curvas cinéticas y de DTP obtenidas para valores de esta relación inferiores a 0,2, resultando coincidentes las curvas cinéticas de los tres experimentos en los que se obtuvo zeolita 13X, mientras que las DTP difieren, aumentando el tamaño medio de partícula con el contenido en potasio.

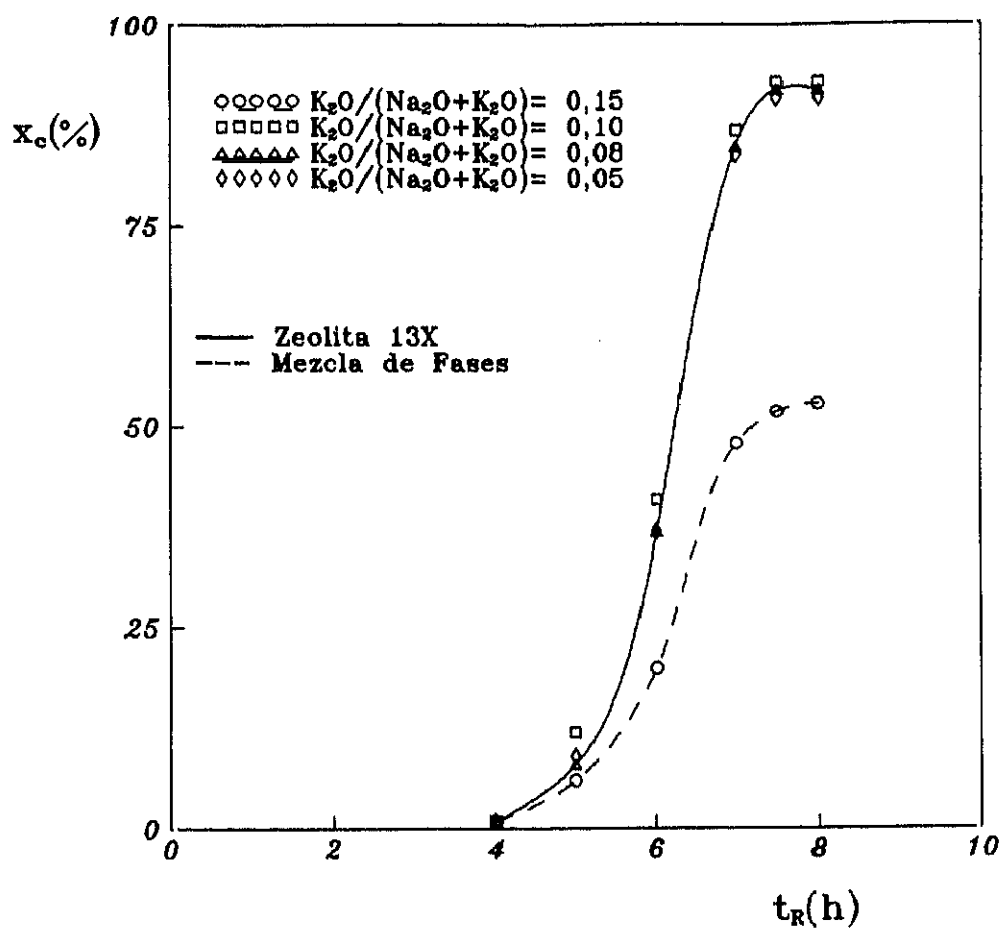
Por otro lado, la relación Si/Al disminuye ligeramente al aumentar la proporción de potasio en la zeolita. Teniendo en cuenta este efecto así como el producido sobre el tamaño medio de partícula, se seleccionó el valor 0,1 como el óptimo de esta variable.

Cabe destacar que las zeolitas sintetizadas con este tipo de geles cumplen las especificaciones de grado de cristalinidad y blancura y poseen una capacidad de cambio de calcio prácticamente similar a la de la zeolita 4A, siendo muy superior la capacidad de intercambio de iones magnesio, por lo que son aptas para su utilización en la formulación de detergentes siempre que se separen de ellas las partículas con $dp > 10 \mu m$.

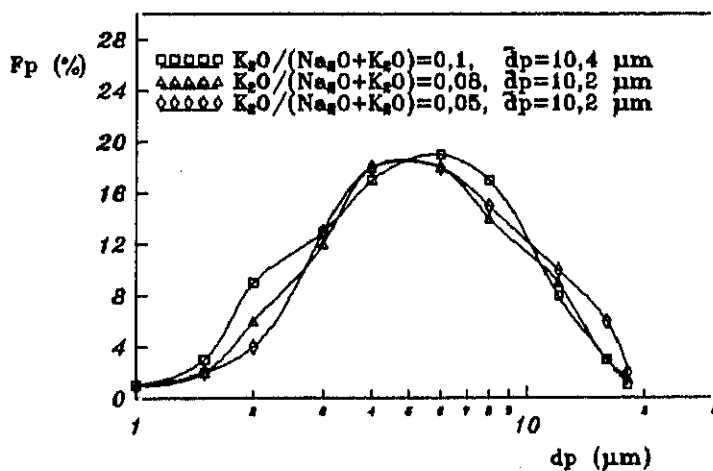
iii) Optimación de las condiciones de cristalización con geles de alta reactividad y baja concentración (GEL 2).

- Temperatura de cristalización, T_R y velocidad de agitación, N_R .

Como se ha comentado, también con este gel se obtenían los mejores resultados a bajas temperaturas (70°C) y velocidades de agitación (125 r.p.m.). Al igual que en el caso anterior esta temperatura conduce a tiempos



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.22

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
 Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$
 (Experimentos 13.2 a 13.5)

de cristalización excesivos y las bajas velocidades de agitación podrían provocar problemas de homogeneización del medio. Por ello, se realizaron experimentos comparativos de síntesis modificando dichas variables con el fin de encontrar los valores óptimos de las mismas.

En la Figura 6.23 (Tabla 5.14) se representan las curvas cinéticas y de DTP obtenidas. Se puede observar que al aumentar la temperatura de cristalización, la zeolita 13X aparece impurificada con zeolita 4A para temperaturas de 75°C, y con 4A y P_c a temperaturas de 80°C.

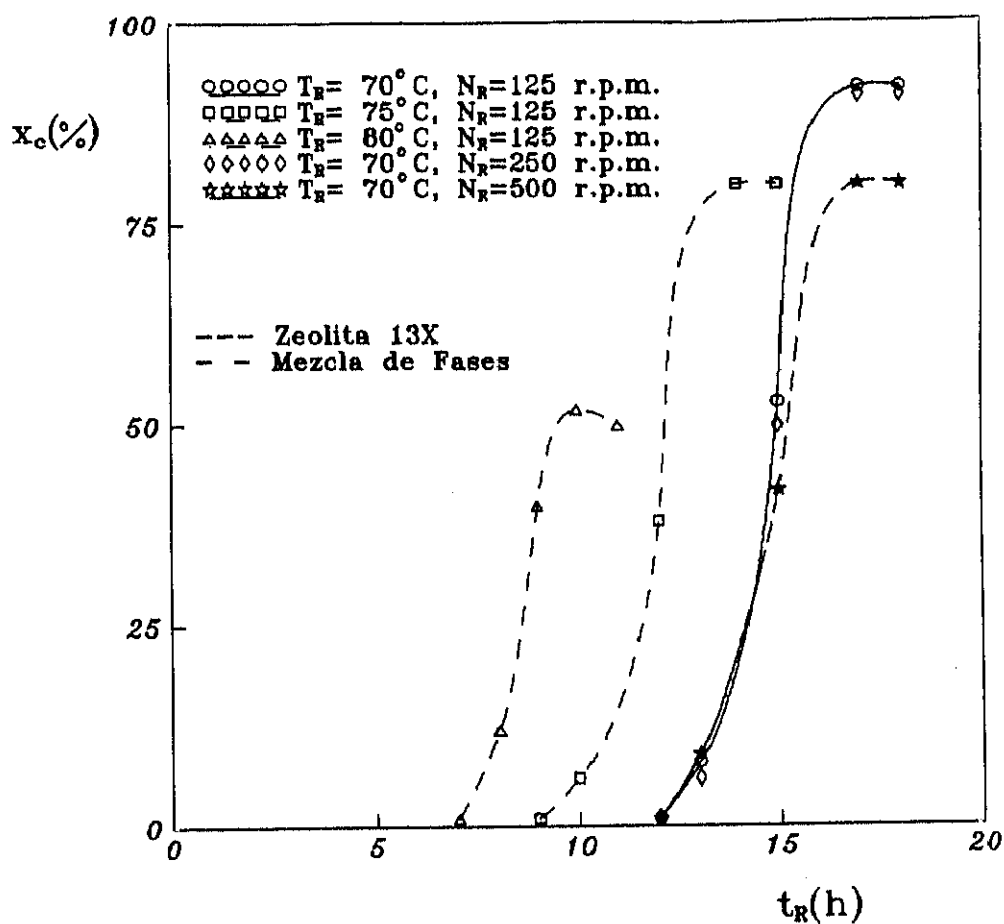
Por otra parte, se puede observar que para valores de la velocidad de agitación superiores a 250 r.p.m. se obtienen mezclas de zeolita 13X y P_c . Esto indica que este tipo de gel es más sensible a la agitación que el GEL 1, lo cual podría justificarse por la gran dilución que presenta este gel, que favorece la formación de zeolita P.

La DTP obtenidas en estos experimentos son muy similares y no se observa un efecto importante de la temperatura sobre ellas, probablemente debido a la elevada dilución del medio. Estas distribuciones de tamaño de partícula son muy amplias con un alto porcentaje de partículas de tamaño superior a 10 μm . La velocidad de agitación no parece afectar al tamaño de partícula, excepto en el experimento 14.5 en el que al obtenerse zeolita P_c , el tamaño medio de partícula aumentó ligeramente.

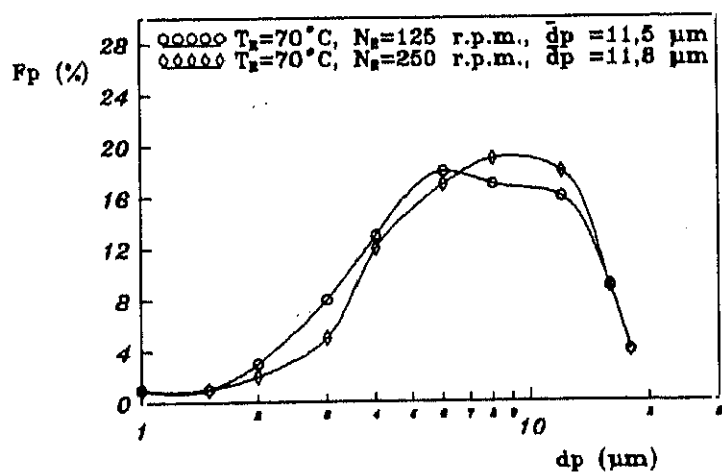
Por todo ello, se seleccionó para este gel una temperatura de cristalización de 70°C y una velocidad de agitación de 250 r.p.m..

- Relación molar SiO_2/Al_2O_3 .

Fijadas la temperatura y la velocidad de agitación, se estudió la reducción de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 del gel para observar su influencia sobre la relación Si/Al y la capacidad de cambio de la zeolita 13X obtenida. Para ello se realizaron 3 experimentos comparativos de síntesis variando esta relación molar (Tabla 5.15), representandose en la Figura 6.24 las curvas cinéticas obtenidas. Se puede observar que al disminuir el valor de la relación SiO_2/Al_2O_3 aumenta notablemente el porcentaje de zeolita 4A



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.23

Optimización de las condiciones de cristalización (GEL 2):
Influencia de la temperatura y de la velocidad de agitación
(Experimentos 14.1 a 14.5)

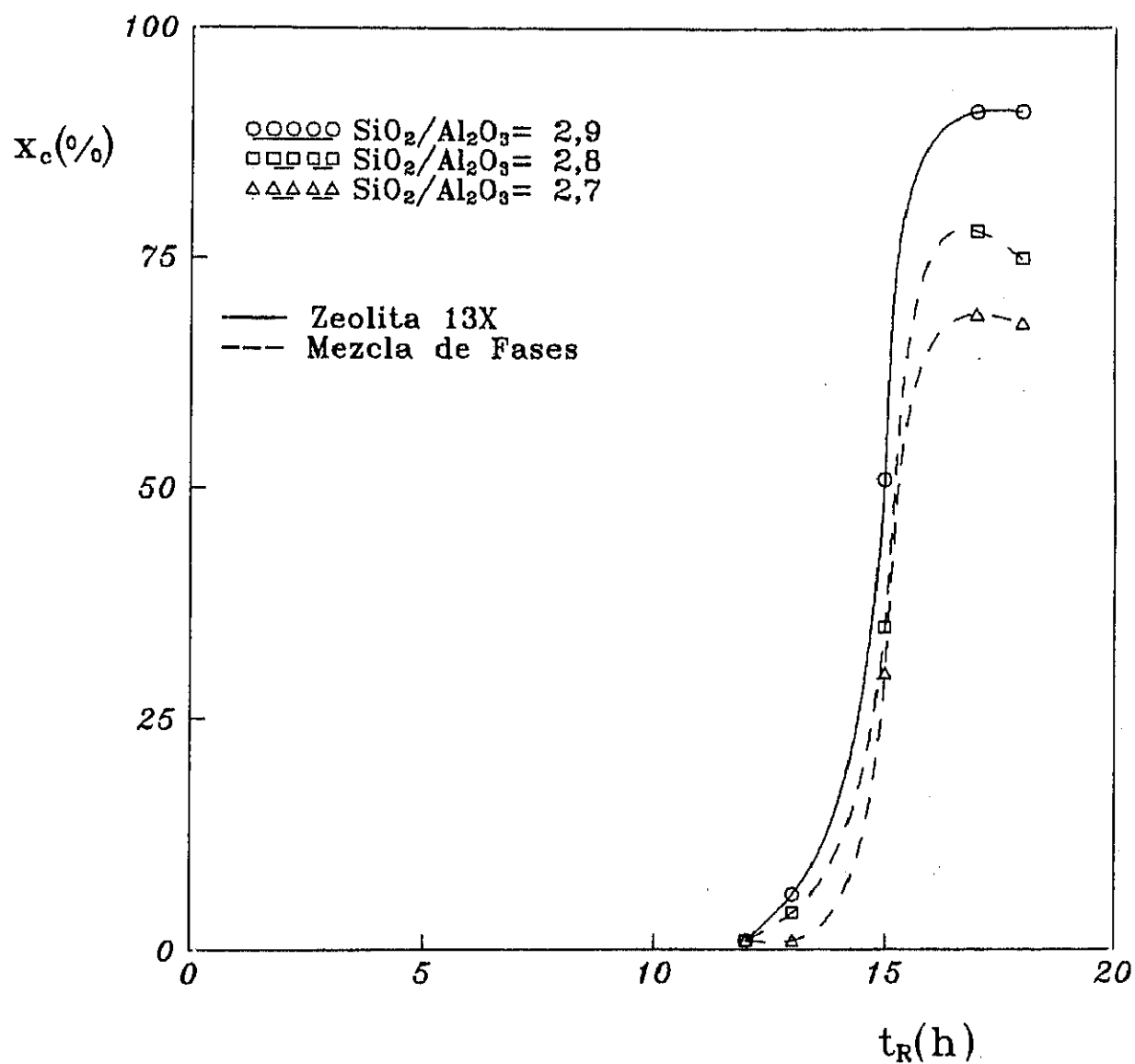


Figura 6.24

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

(Experimentos 15.1 a 15.3)

cristalizada, manteniéndose aproximadamente constante el valor de la relación Si/Al de la zeolita 13X. El rápido crecimiento de la zeolita 4A al disminuir esta variable puede deberse al efecto combinado de esta disminución con el alto valor de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, siendo este efecto superior al ejercido por la baja temperatura y la alta dilución. Por lo tanto se seleccionó el valor de 2,9 como el más adecuado para esta variable.

-Relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

A fin de determinar la influencia de esta variable sobre las propiedades de la zeolita 13X obtenida, se realizaron 4 experimentos comparativos de síntesis (Tabla 5.16) en los que se modificó esta relación molar.

Las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.25) son prácticamente coincidentes, excepto en el caso del experimento 16.4 en el que el máximo grado de cristalinidad alcanzado es menor debido a la presencia de zeolita 4A como impureza. El resto de las propiedades de las zeolitas son similares, observándose una ligera disminución de la relación Si/Al en el experimento realizado con un valor de 1,9, lo cual justifica la mejor capacidad de cambio obtenida. Por todo ello, se seleccionó el valor de 1,9 como el óptimo para esta variable.

- Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

Con el fin de ajustar el tamaño de partícula de la zeolita 13X sintetizada, se realizaron 4 experimentos modificando la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Tabla 5.17). En la Figura 6.26 se representan las curvas cinéticas y las DTP obtenidas, observándose que al aumentar esta variable lo hace el periodo de nucleación. Al disminuir esta relación se obtienen DTP menos amplias, reduciéndose con ello, el porcentaje de partículas con tamaños superiores a $10\text{ }\mu\text{m}$ y los tiempos de nucleación, y apareciendo zeolita 4A como impureza para valores de esta relación de 46. Por todo ello, se seleccionó como valor más adecuado para la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ el de 48.

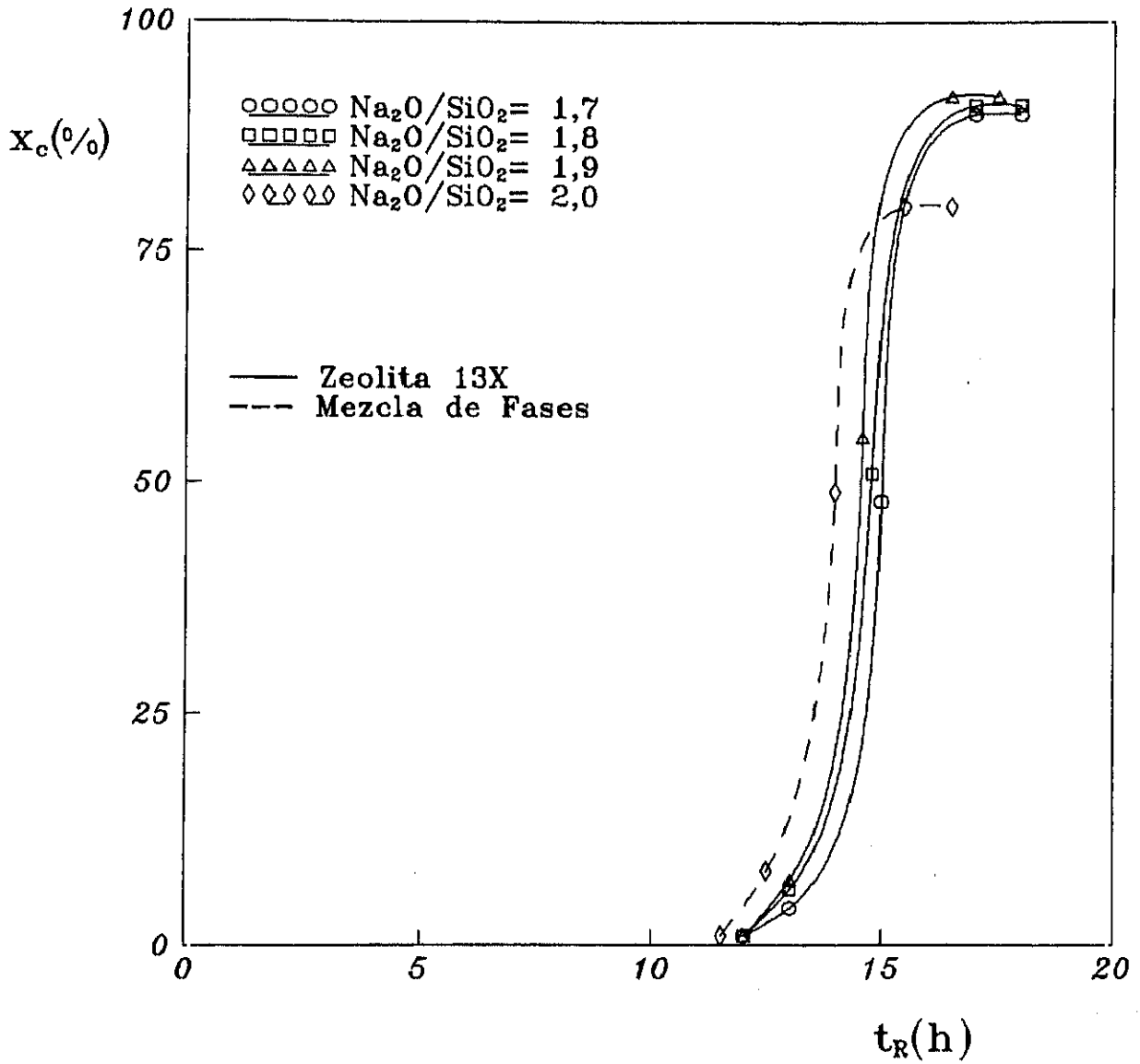
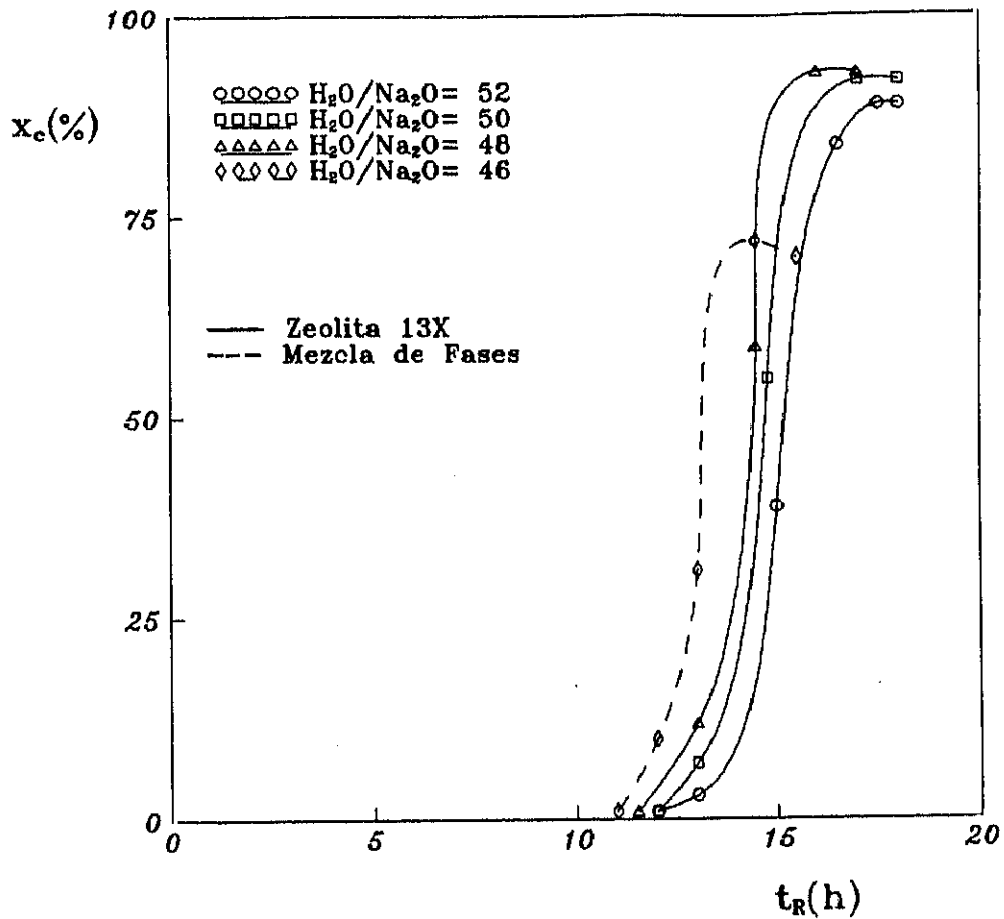


Figura 6.25

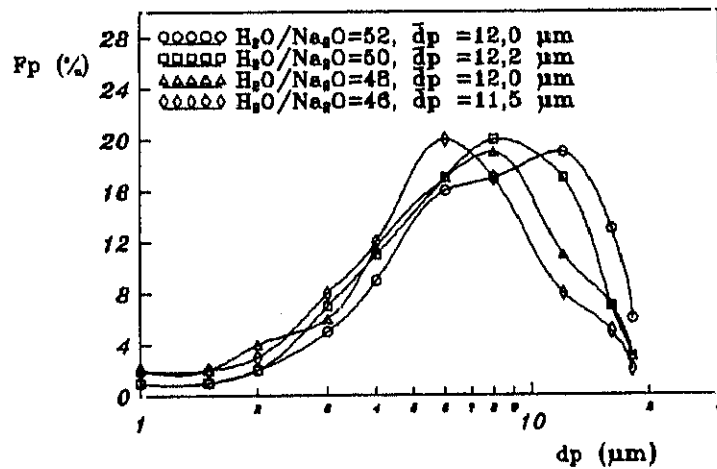
Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar Na_2O/SiO_2

(Experimentos 16.1 a 16.4)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.26

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O

(Experimentos 17.1 a 17.4)

Las zeolitas sintetizadas a partir de geles de alta reactividad y baja concentración (GEL 2), en las condiciones óptimas seleccionadas, cumplen las especificaciones exigidas para su uso en la formulación de detergentes, en cuanto a grado de cristalinidad y blancura y poseen una capacidad de cambio elevada, sin embargo, el tamaño medio de partícula es elevado, 12 μm y el porcentaje de partículas con un tamaño superior a 10 μm es del 18%.

El excesivo tiempo total de síntesis, ($t_D + t_E + t_R = 29$ h), unido al bajo rendimiento que debido a la dilución se obtiene en cada experimento, hacen poco interesante la síntesis de zeolita 13X a partir de este tipo de geles comparados con las obtenidas con el GEL 1.

- Síntesis a bajas temperaturas.

Para el uso de la zeolita 13X en la formulación de detergentes es de sumo interés su capacidad de intercambio, y para que esta sea elevada la zeolita debe poseer una relación Si/Al próxima a 1. Por ello se consideró interesante realizar un estudio con geles de características similares al GEL 2, disminuyendo la reactividad y la temperatura de cristalización y aumentando la dilución, lo cual permitiría reducir la relación Si/Al de la zeolita 13X sintetizada sin la aparición como impureza de la zeolita 4A.

Para que este método de síntesis fuese aceptable económicamente, dado que el rendimiento es bajo, se debería eliminar la etapa de envejecimiento con lo que además de disminuir el capital inmovilizado necesario se reducirían los tiempos totales del proceso. Por otro lado y teniendo en cuenta que al trabajar a baja temperatura se solapan las etapas de formación del gel y de cristalización, se simplificaría bastante el proceso, ya que este se realizaría en una sola etapa de síntesis formando un gel el cual se sometería a baja temperatura hasta su cristalización. En esta situación, y para aumentar la velocidad de nucleación de la zeolita 13X parece interesante estudiar el efecto de la siembra.

Siembra

Para estudiar el efecto de la siembra de cristales de zeolita 13X, se

realizaron tres experimentos comparativos de síntesis manteniendo constante la temperatura de cristalización (50°C), la velocidad de agitación (250 r.p.m.) y la composición del gel ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 70$), en los valores fijados inicialmente según la experiencia adquirida en los apartados anteriores y variando el porcentaje de siembra.

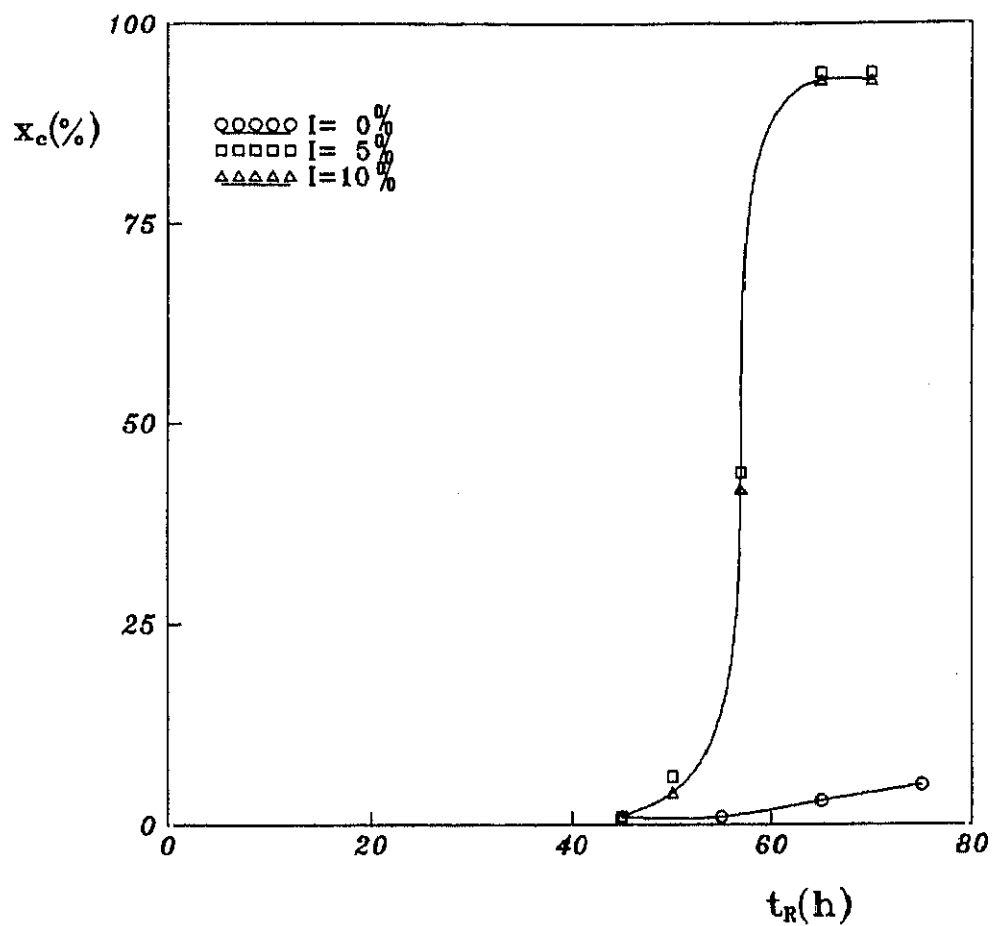
Las curvas cinéticas y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.27 (Tabla 5.18). Puede observarse que con la adición de siembra se favorece notablemente la nucleación de zeolita 13X, y que las curvas cinéticas obtenidas con 5% y 10% de siembra son prácticamente coincidentes. Por otro lado las propiedades de las zeolitas sintetizadas en los dos experimentos realizados con siembra son también coincidentes, obteniéndose zeolitas con relaciones Si/Al inferiores a las del GEL 1 y GEL 2 (1,06) por lo que su capacidad de cambio, teniendo en cuenta su elevado grado de cristalinidad es superior (2,5 mmol Ca^{2+} /g. zeolita seca). Los grados de blancura y la distribución de tamaños de partícula presentan también valores adecuados para el uso de estas zeolitas en la formulación de detergentes.

Por todo ello, se seleccionó el valor de 5% como el más adecuado para esta variable.

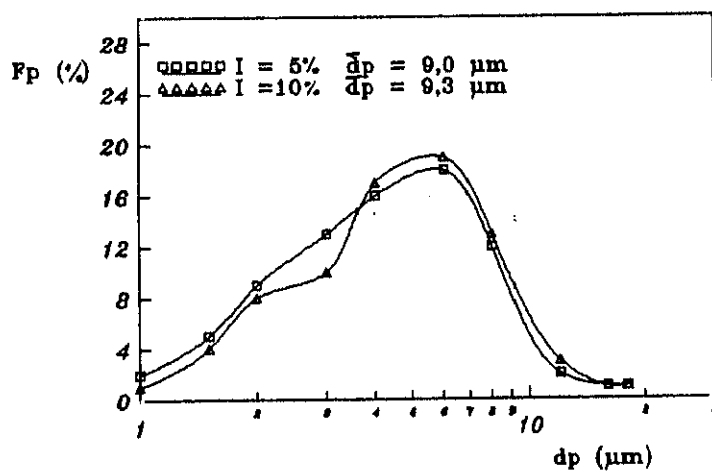
Temperatura de cristalización.

Con el fin de reducir los tiempos de cristalización necesarios para obtener zeolita 13X de elevada cristalinidad, se realizaron 3 experimentos comparativos (19.1 a 19.3) aumentando ligeramente la temperatura de cristalización y manteniendo constantes las restantes variables.

En la Figura 6.28 (Tabla 5.19) se representan las curvas cinéticas obtenidas. Puede observarse que al aumentar la temperatura se reducen notablemente los periodos de nucleación y crecimiento, obteniéndose una pequeña proporción de zeolita 4A en el experimento realizado a 65°C, lo que indica que con la composición de los geles cristalizados no es conveniente trabajar a temperaturas superiores a 60°C. Sin embargo, a esta temperatura, a pesar de que el proceso se realiza en una sola etapa continua (desde la adición de los reactivos, hasta la cristalización de la zeolita), los tiempos de reacción siguen siendo excesivamente largos (48 horas) para hacer intere-



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.27

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):

Influencia de la siembra

(Experimentos 18.1 a 18.3)

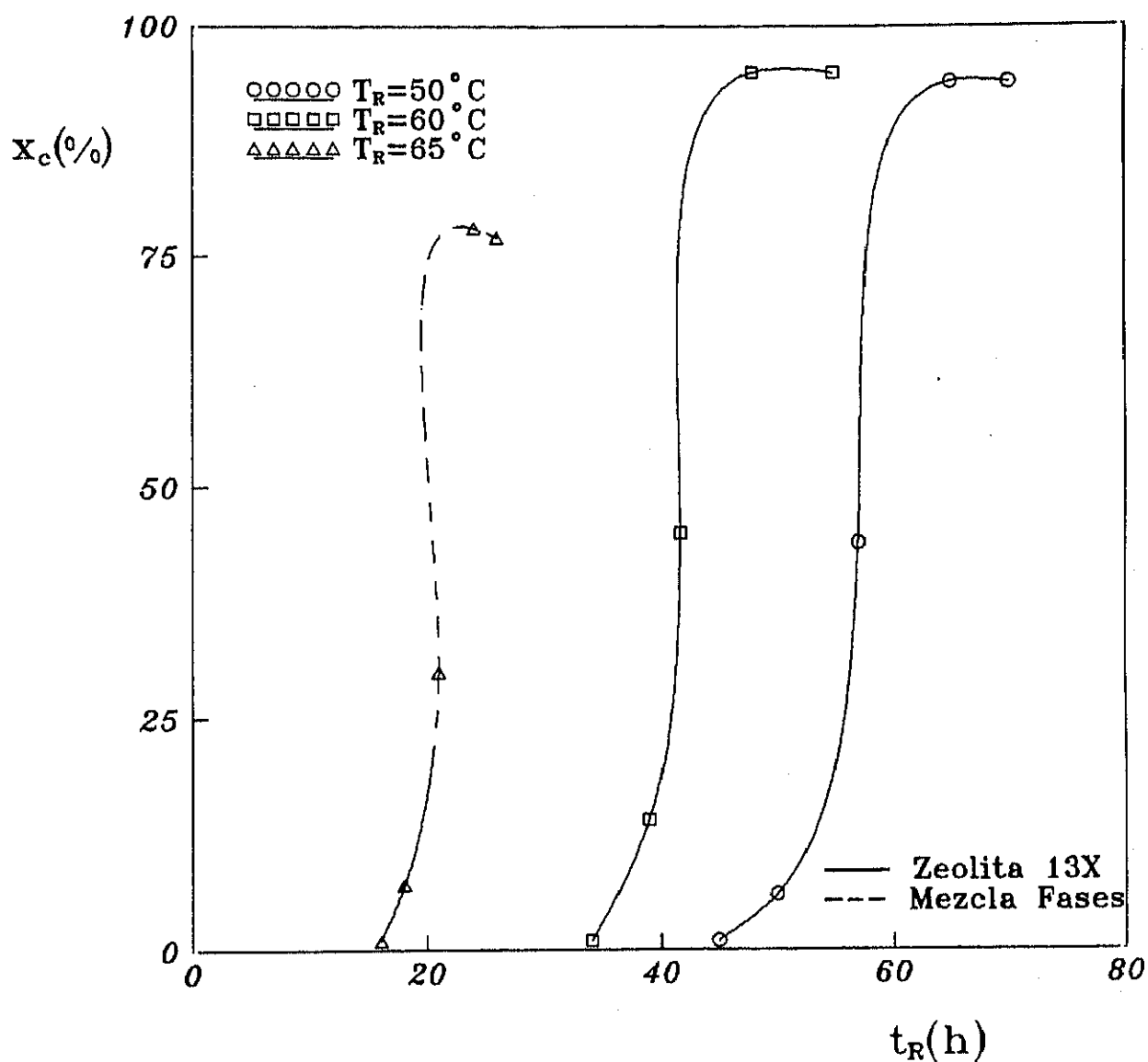


Figura 6.28

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
Influencia de la temperatura de cristalización
(Experimentos 19.1 a 19.3)

sante este procedimiento. Por ello y con el fin de favorecer la formación de un elevado número de núcleos cristalinos, se mantuvo el gel a 60°C y posteriormente se elevó esta temperatura a 80°C (temperatura seleccionada en el GEL 1 por encima de la cual podrían cristalizar otras fases) con el fin de acelerar el crecimiento de dichos núcleos.

Para ello se realizaron 3 experimentos cinéticos adicionales (Experimentos 19.4 a 19.6) de síntesis modificando los tiempos a los cuales se mantenía el gel a 60°C (Tabla 5.19). El aumento de temperatura de 60 a 80°C se realizó gradualmente ya que el reactor se mantuvo en el mismo baño durante toda la síntesis.

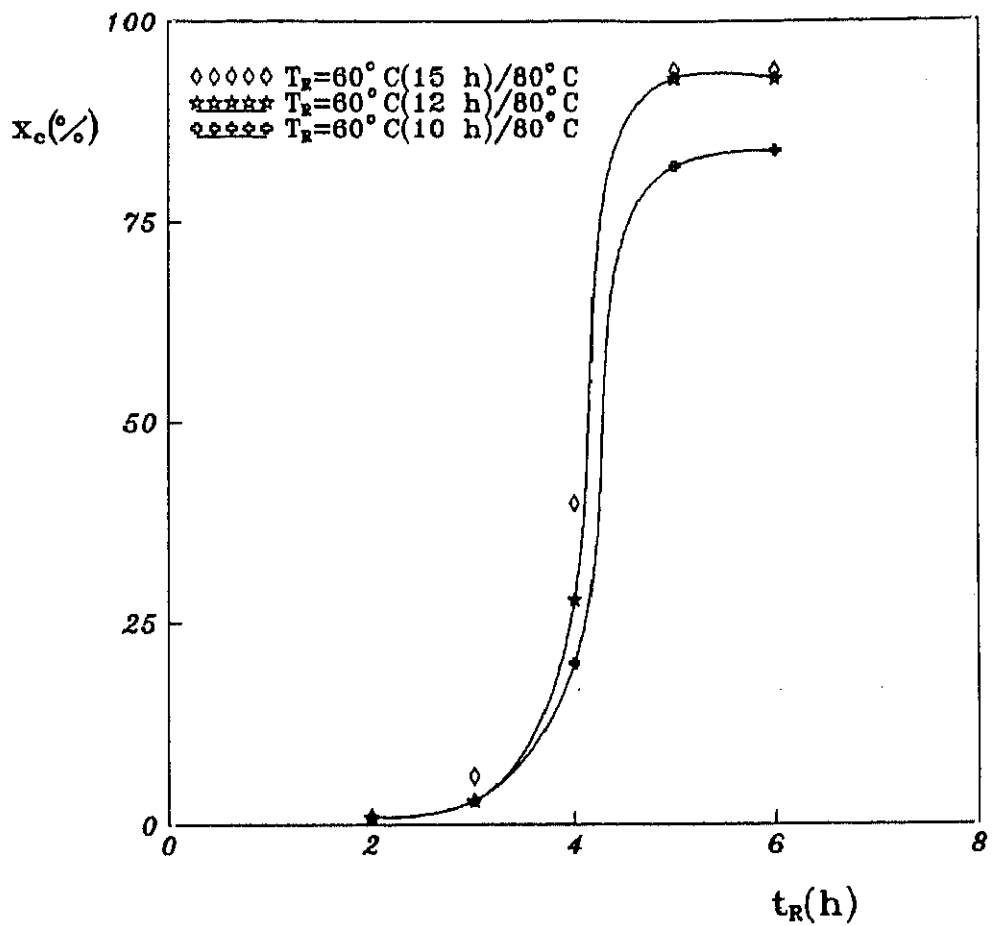
En las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.29) se puede observar que al disminuir el tiempo de cristalización a 60°C, los periodos de nucleación y crecimiento aumentan, y que después de mantener el gel 12 horas a 60°C, en solo 5 horas a 80°C se obtiene una zeolita 13X de la máxima cristalinidad, con una relación Si/Al de 1,06, una capacidad de cambio de 2,5 mmol de Ca^{2+} /g. zeolita seca y un grado de blancura de 95% (Tabla 5.19).

Por otra parte en la Figura 6.29 se comparan las DTP obtenidas en estos experimentos. Se puede observar que son distribuciones muy parecidas, presentando un máximo sobre 6,5 μm y un muy bajo porcentaje de partículas con tamaño superior a 10 μm (6%), lo que determina que el tamaño medio de partícula este alrededor de 9 μm .

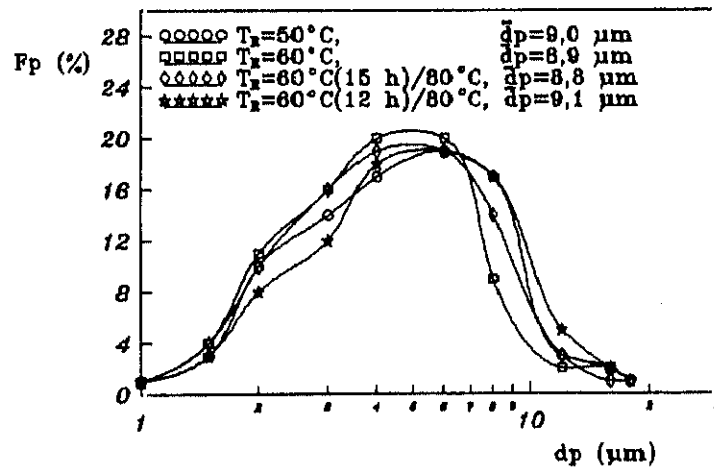
Composición del gel.

Con el fin de optimar la composición del gel se realizaron 4 experimentos de síntesis modificando ligeramente las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y manteniendo constantes las restantes variables de la síntesis.

En la Figura 6.30 (Tabla 5.20) se muestran las curvas cinéticas y las DTP obtenidas, pudiendose observar que tanto al disminuir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ como al aumentar la $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ se obtienen mezclas de zeolita 13X y 4A. Por otra parte se puede observar que el tiempo de cristalización necesario a 80°C es solo de 4 horas en el experimento reali-



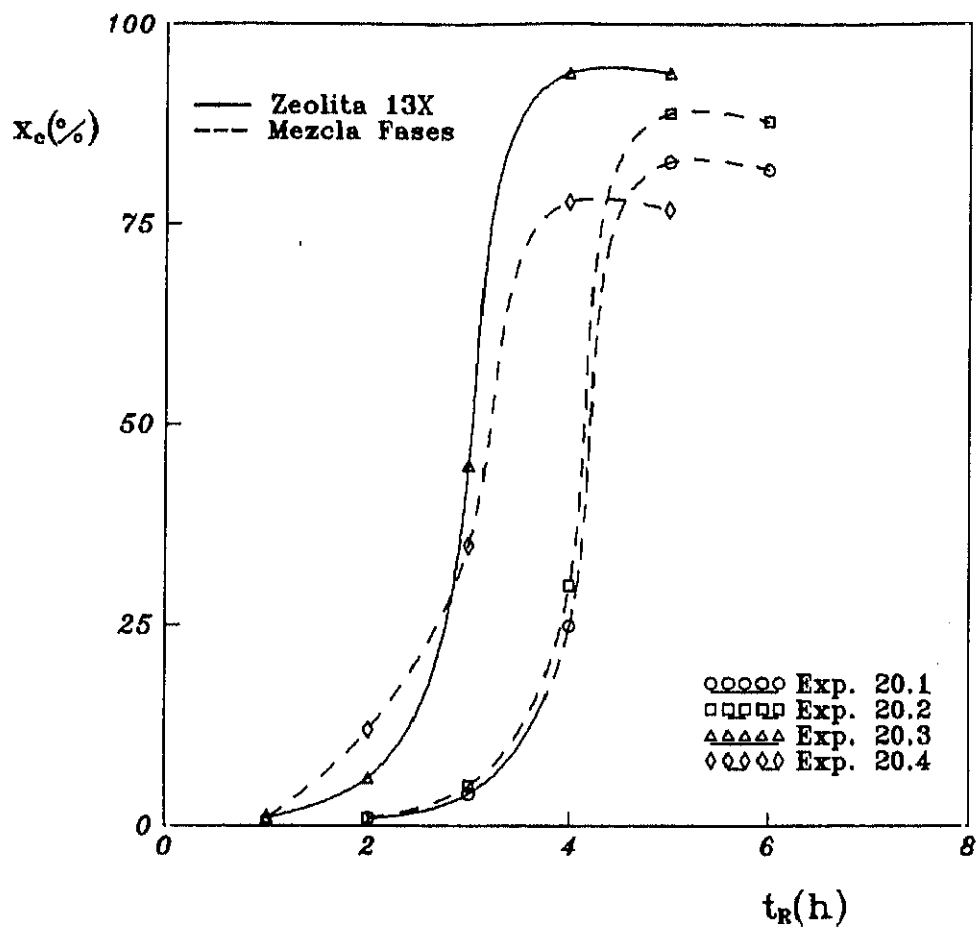
a) Curva cinética



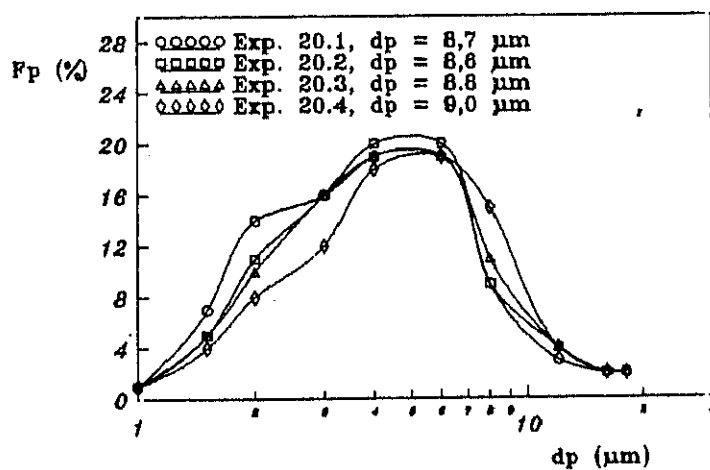
b) DTP

Figura 6.29

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):
 Influencia de la temperatura de cristalización
 (Experimentos 19.4 a 19.6)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.30

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 2):
Influencia de la composición del gel
(Experimentos 20.1 a 20.4)

zado con una relación $H_2O/Na_2O = 65$, siendo las propiedades de esta zeolita similares a las obtenidas al estudiar la temperatura de cristalización, modificándose ligeramente la distribución de tamaños de partícula, lo que conduce a un valor medio de $8,8 \mu m$.

Se ha obtenido por tanto, una zeolita 13X en un tiempo de 16 horas, con una sola etapa de síntesis, que cumple las especificaciones de capacidad de cambio, blancura y tamaño de partícula exigidas para su uso en la formulación de detergentes.

iv) Estudio comparativo.

En los apartados anteriores se han seleccionado las condiciones óptimas de cristalización de la zeolita 13X a partir de distintos tipos de geles, utilizando como materias primas Caolín P y silicato sódico. En la Tabla 6.2 se resumen la composición del gel y las condiciones de cristalización seleccionadas, así como los tiempos totales de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas en cada uno de los procedimientos de síntesis estudiados.

Se puede observar que las zeolitas cristalizadas a baja temperatura a partir de geles similares al GEL 2 presentan grados de cristalinidad y blancura elevados (94 y 95% respectivamente), así como las mejores capacidades de cambio de iones Calcio y Magnesio (2,5 y 1,5 mmol/g. de zeolita seca) y el menor diametro medio de partícula ($8,8 \mu m$).

Por otra parte, el proceso de síntesis realizado con estos geles es el más sencillo por realizarse en una sola etapa lo cual simplifica enormemente las instalaciones necesarias para la síntesis, y el más rápido, ya que en sólo 16 horas se alcanza una zeolita 13X de la máxima cristalinidad.

Por otro lado, la zeolita 13X sintetizada con el GEL 1 posee unas propiedades muy similares a las comentadas anteriormente, excepto el tamaño medio de partícula que es ligeramente superior. Finalmente, la zeolita con peores propiedades es la sintetizada a partir del GEL 2, la cual requiere también el mayor tiempo total de síntesis.

TABLA 6.2

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas en los distintos procedimientos de cristalización con silicato sódico.

CONDICIONES SELECCIONADAS			
	GEL 1	GEL 2	GEL 2 (BAJA TEMPERATURA)
<i>Composición del gel:</i>			
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,9	2,9	2,7
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	1,0	1,9	1,5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	32	48	65
$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	0,1	0	0
N_R (r.p.m.)	250	250	250
I (%)	0	0	5
T_R (°C)	80	70	60/80
$t_R(60^\circ\text{C})$ (h)	--	--	12
$t_R(\text{total})$ (h)	7,5	16	16
t total síntesis (h)	20,5	29	16
PROPIEDADES DE LA ZEOLITA 13X			
x_c (%)	93	92	94
Si/Al	1,08	1,12	1,06
\bar{d}_p (μm)	10,4	12	8,8
$C_I(\text{Ca})$ (mmol Ca^{2+} /g zeolita)	2,4	2,2	2,5
$C_I(\text{Mg})$ (mmol Mg^{2+} /g zeolita)	1,4	1,3	1,5
L (%)	94	93	95

Si comparamos los procesos de síntesis realizados con el GEL 1 y con geles similares al GEL 2 cristalizados a bajas temperaturas, observamos que con ambos se obtienen zeolitas 13X aptas para su uso en la formulación de detergentes. Por otra parte, aunque el tiempo total del proceso es menor en geles cristalizados a baja temperatura, y también menor el coste de la instalación industrial necesaria, el rendimiento por operación es mucho mayor con geles tipo GEL 1 ya que la concentración del medio de cristalización es mucho mayor, lo que plantea una situación globalmente parecida.

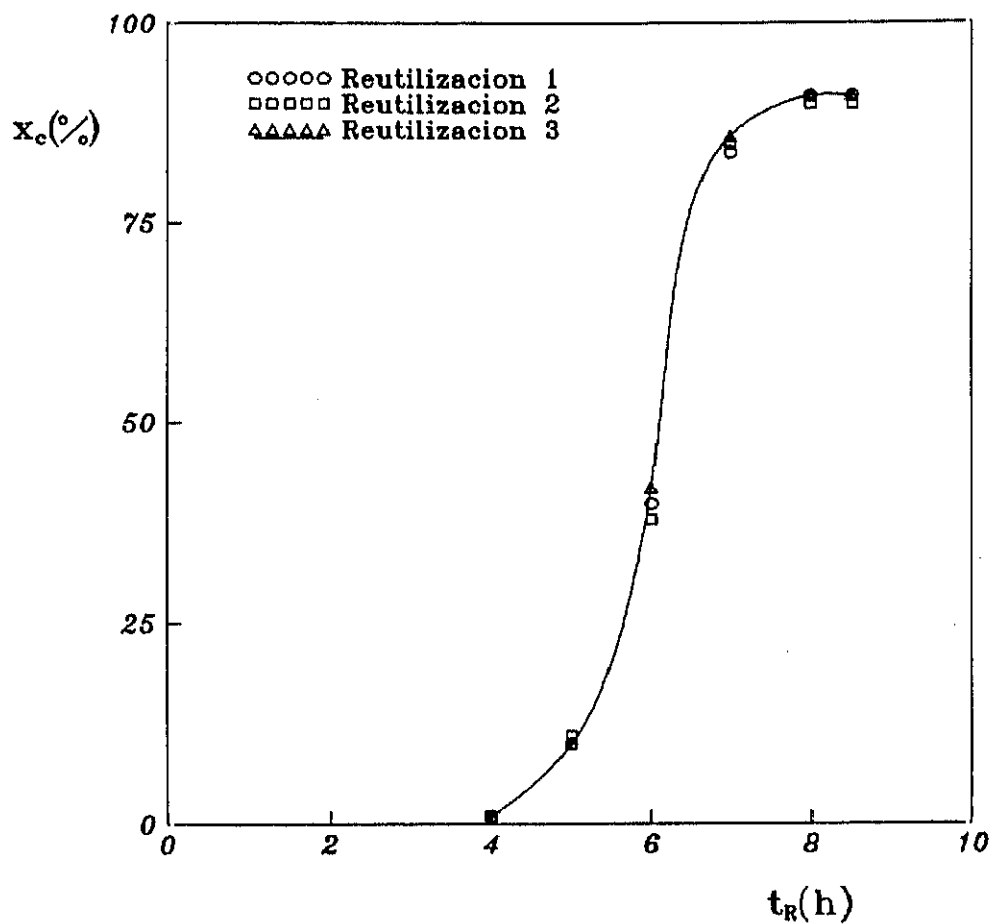
Por todo ello, se consideró conveniente considerar ambos procedimientos de síntesis tanto en la extrapolación a planta piloto de la síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P y silicato sódico como en los siguientes apartados, en los que se utilizan otras fuentes adicionales de sílice.

6.1.7. REUTILIZACION DE LAS AGUAS MADRES.

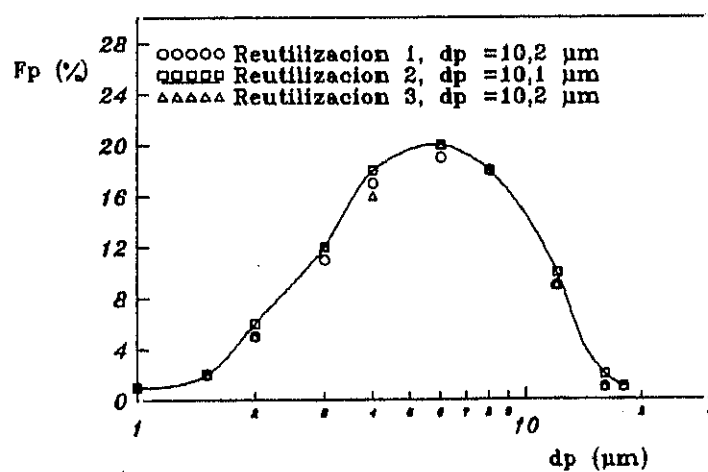
Como se ha indicado anteriormente, el precio final de la zeolita debe ser competitivo frente al del resto de ablandadores, lo que obliga al empleo de materias primas naturales fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 de menor coste que los reaccionantes puros. Por otro lado, también es indispensable la reutilización de aguas madres, dado el exceso de NaOH con el que se trabaja, y su coste. A fin de comprobar la viabilidad de su reutilización, se realizaron tres síntesis, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1, utilizando en cada una de ellas las aguas madres recuperadas en la anterior (Tabla 5.21).

Los datos cinéticos y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.31, observándose que en ambos casos estos se ajustan a curvas cinética y de DTP únicas, siendo también totalmente similares las propiedades de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.21).

Por otro lado, en la tabla 5.21 se indican las concentraciones de Fe^{3+} en las aguas madres de cada una de las reacciones, así como la máxima concentración de estos iones suponiendo que todo el Fe_2O_3 del caolín utilizado pasase a la disolución, y la blancura de las zeolitas obtenidas referidas al



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.31
Reutilización de aguas madres
(Experimentos 21.1 a 21.3)

Indice de Luminosidad Hunter, L. Se observa que la concentración de iones Fe^{3+} permanece prácticamente constante en la disolución y que es muy inferior al máximo correspondiente. Esto indica que casi todo el Fe_2O_3 del caolín se incorpora a la zeolita, quedando una pequeña cantidad en las aguas madres, la cual no afecta a la blancura de la zeolita obtenida.

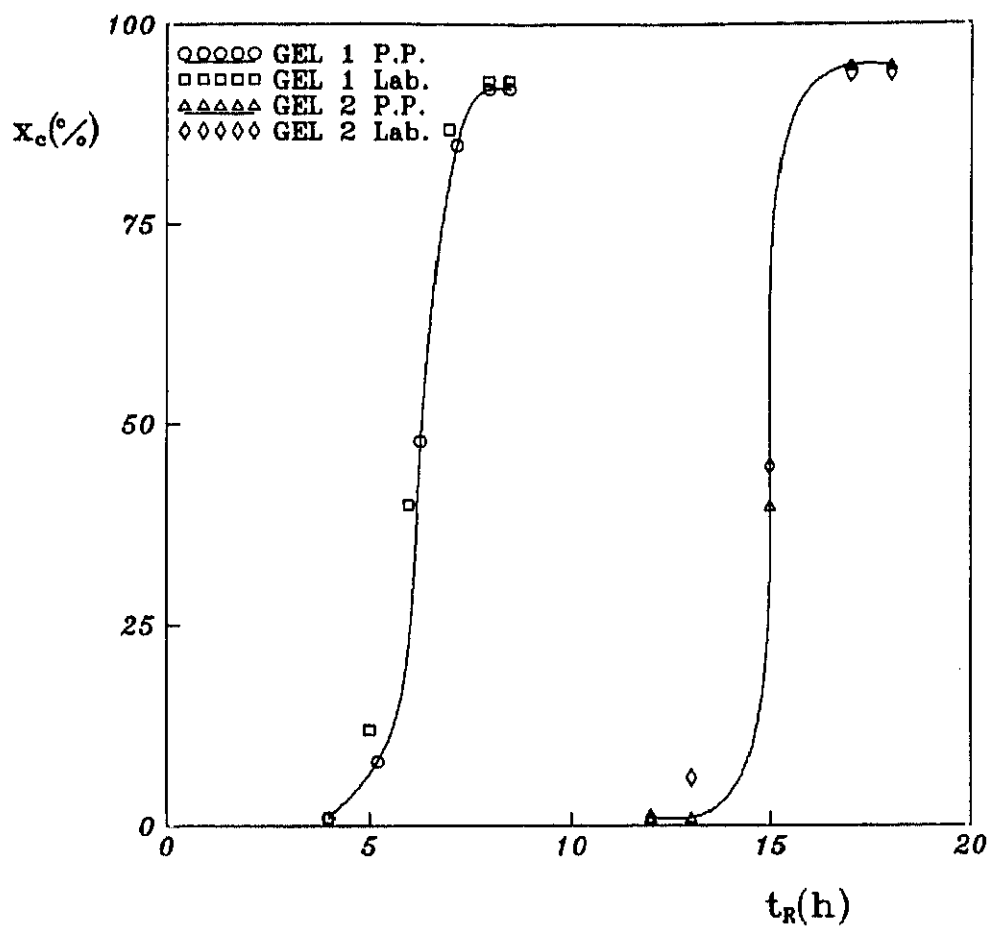
Por tanto, y teniendo en cuenta que las propiedades de la zeolita y la velocidad de la síntesis permanecen constantes, podemos afirmar que es viable la reutilización de aguas madres en la fabricación de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

6.1.8. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO.

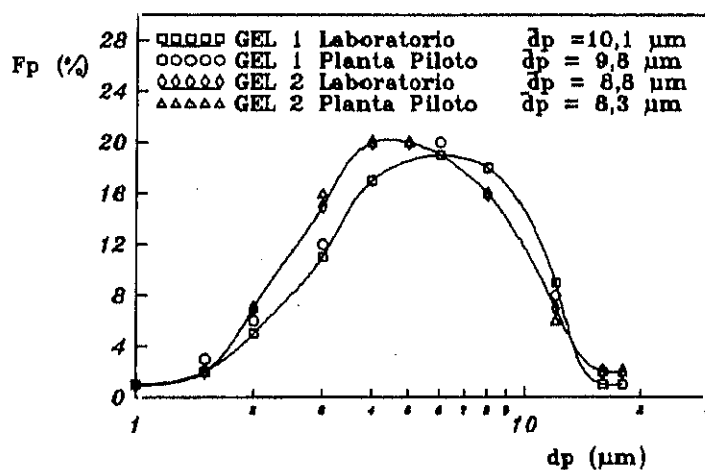
Para comprobar que el cambio de escala no planteaba ningún problema en la fabricación de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico, se realizaron dos reacciones de síntesis en la instalación de planta piloto utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación/volumen de reacción, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1 y para el GEL 2 a bajas temperaturas (Tabla 5.22). En esta instalación de 50 l. de capacidad, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1 se obtiene una producción de 4,8 Kg de zeolita 13X por carga, con un tiempo total del proceso de 21 horas, mientras que en las condiciones seleccionadas para el GEL 2 cristalizado a bajas temperaturas se obtienen 2,4 Kg en un tiempo total de 16 horas.

En la Figura 6.32 se representan los datos cinéticos y de DTP de las zeolitas obtenidas en planta piloto, y los de las obtenidas en las mismas condiciones de laboratorio. Se puede apreciar la similitud existente entre las curvas obtenidas en el laboratorio y en la planta piloto. Por otro lado, la DTP y el resto de las propiedades de las zeolitas obtenidas en las dos instalaciones son muy similares.

Estos resultados ponen de manifiesto que el criterio de extrapolación utilizado es válido, al menos en el cambio de escala llevado a cabo.



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.32
Extrapolación a planta piloto
(Experimentos 22.1 a 22.2)

6.2. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y SILICE PRECIPITADA.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico en disolución (Apartado 6.1), se decidió realizar el estudio de la síntesis de esta zeolita a partir de caolín P y sílice precipitada, con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1) así como con geles de características similares al GEL 2 cristalizados a bajas temperaturas.

Por tanto las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos encaminados a estudiar las etapas de formación del gel y periodo de envejecimiento, fueron las establecidas en el apartado anterior para el GEL 1, ya que con geles similares al GEL 2 cristalizados a baja temperatura la síntesis se realiza en una sola etapa. En este apartado no se ha estudiado el tratamiento previo de la materia prima natural, por tratarse del mismo caolín utilizado en el apartado anterior.

6.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.

El objeto de estos experimentos previos fue determinar el procedimiento de formación del gel más adecuado para la obtención de una zeolita 13X de elevada cristalinidad.

De los resultados obtenidos (Tabla 5.23) se deduce, que el momento de la adición de la sílice precipitada en la formación del gel, a diferencia de lo observado con el silicato sódico, no influye sobre las características de la fase cristalina sintetizada. En la Figura 6.33 se representan las curvas cinéticas correspondientes a estos experimentos. Puede observarse que al añadir la sílice precipitada al inicio de la etapa de formación del gel, se obtiene una zeolita 13X de mayor cristalinidad que si la adicionamos al final de la etapa.

Estos resultados indican que al utilizar sílice precipitada como fuente adicional de sílice en lugar de silicato sódico, la formación de zeolita P está menos favorecida. Esto puede ser debido al distinto estado en que se

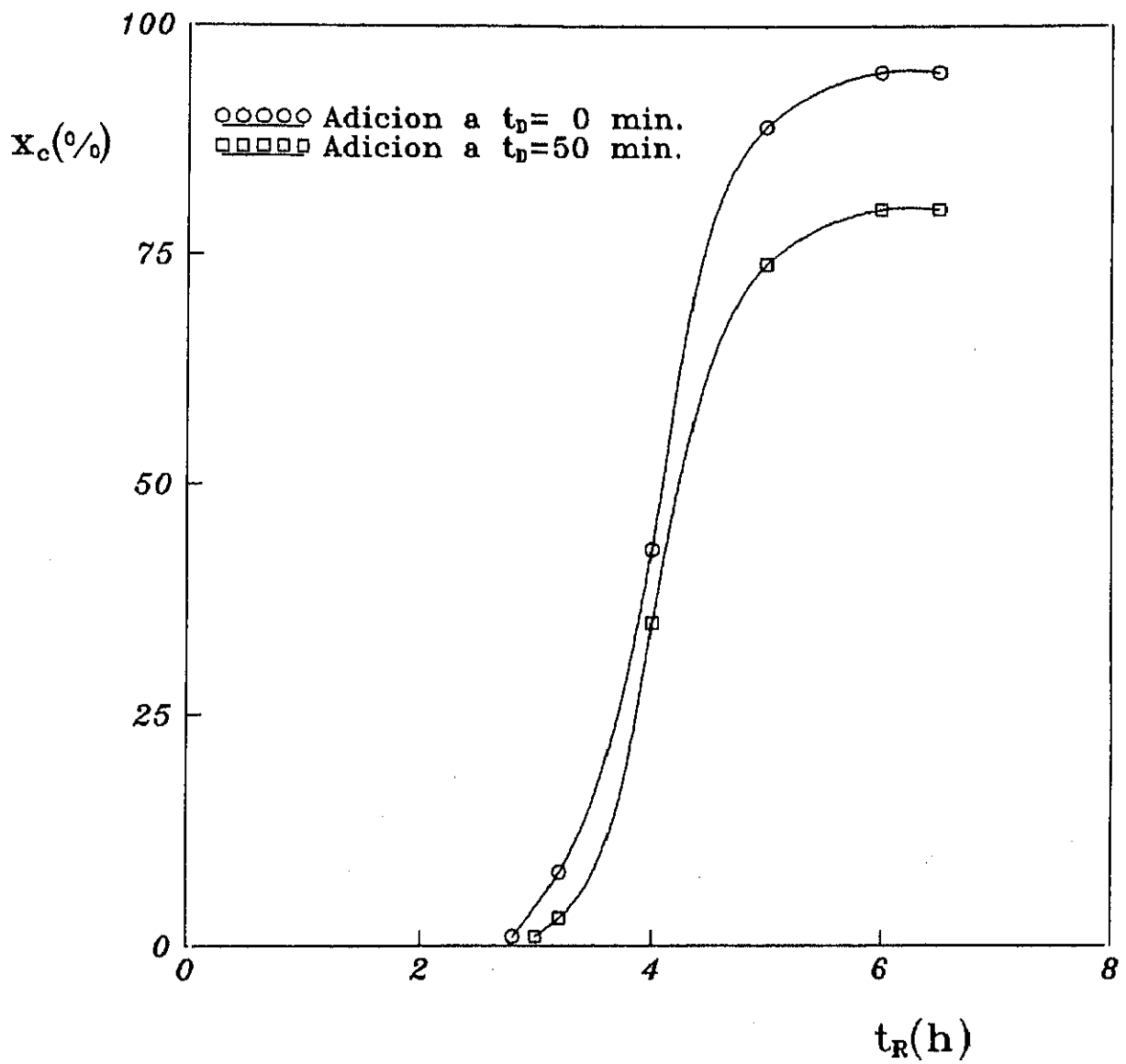


Figura 6.33
Adición de la sílice precipitada.
(Experimentos 23.1 y 23.2)

encuentran en disolución los aniones silicato procedentes del silicato sódico y de la sílice precipitada, favoreciendo más los primeros la formación de estructuras similares a la zeolita P. Por otra parte, la mayor cristalinidad obtenida al añadir la sílice al inicio de la etapa indica que el gel formado en estas condiciones se transforma completamente en zeolita 13X, por lo que se seleccionó este último procedimiento.

6.2.2. FORMACION DEL GEL.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos previos, el procedimiento óptimo para la formación del gel es el siguiente: a la disolución de NaOH se le añade el caolín P y la sílice precipitada, manteniéndose en agitación la suspensión resultante durante un tiempo suficiente para el total ataque del caolín.

Para que la composición del gel corresponda en todo momento a la región de formación de la zeolita 13X y para que la transformación del metacaolín en zeolita 13X sea completa, se debe asegurar que este haya sido totalmente atacado antes de que la nucleación sea apreciable. En investigaciones anteriores realizadas en nuestro Departamento con reaccionantes puros y comerciales, se comprobó que al aumentar la relación H_2O/Na_2O disminuye la nucleación (Ruíz 1986) (Costa y col., 1988 b).

Por todo ello, y al igual que en el apartado anterior, se consideró conveniente seleccionar las condiciones más adecuadas para la formación del gel: velocidad de agitación, N_D ; temperatura, T_D y tiempo, t_D , utilizando una relación molar $H_2O/Na_2O = 30$ y manteniendo las restantes variables en los valores optimados en el apartado 6.1. Para ello se realizaron 9 experimentos comparativos de síntesis de zeolita 13X a partir de geles formados en las condiciones que se indican en la tabla 5.24.

1) Velocidad de agitación, N_D .

Se realizaron experimentos comparativos de síntesis en las mismas condiciones, variando la velocidad de agitación y manteniendo constante el

tiempo y la temperatura de formación del gel, obteniéndose las curvas cinéticas que se representan en la Figura 6.34 (Experimentos 24.1 a 24.4).

Se puede observar, al igual que cuando se utilizó silicato sódico como fuente adicional de sílice, que para valores de N_D superiores a 250 r.p.m. se obtienen periodos de nucleación y crecimiento similares, y que el máximo grado de cristalinidad es practicamente coincidente en todos los experimentos, alcanzándose un valor ligeramente inferior a 125 r.p.m.. Esto probablemente es debido a una mala homogeneización del gel y por tanto a un incompleto ataque del metacaolín. Este ataque podría continuar parcialmente durante la etapa de cristalización lo que explicaría los mayores periodos de nucleación y crecimiento y el menor grado de cristalinidad alcanzado.

Por ello, se seleccionó una velocidad de agitación de 500 r.p.m. que garantiza la perfecta homogeneización del gel.

ii) Temperatura, T_D y tiempo, t_D .

Se realizaron dos series de experimentos comparativos de síntesis, modificando la temperatura y el tiempo de formación del gel, obteniéndose las curvas cinéticas que se representan en las Figuras 6.35 y 6.36 (Experimentos 24.5 a 24.9).

Dado que en la síntesis de zeolita 13X con caolín P y silicato sódico se observó que a 50 y 60°C el metacaolín no era atacado totalmente (al menos en periodos de hasta 3 horas), el intervalo estudiado de la temperatura de formación del gel fue: 70 - 80°C. La velocidad de agitación se mantuvo constante en todos los experimentos en 500 r.p.m..

En la Figura 6.35 se representan las curvas cinéticas obtenidas con una temperatura de 70°C y tiempos de formación del gel de 0,75, 1, y 2 horas. Se puede observar que los periodos de nucleación disminuyen al aumentar el tiempo de formación del gel, t_D , mientras que los periodos de crecimiento son prácticamente similares, obteniéndose zeolitas con grados de cristalinidad elevados ($x_c > 90\%$) en los experimentos realizados con tiempos de formación del gel de 1 y 2 horas. Tiempos inferiores (0,75 horas) son

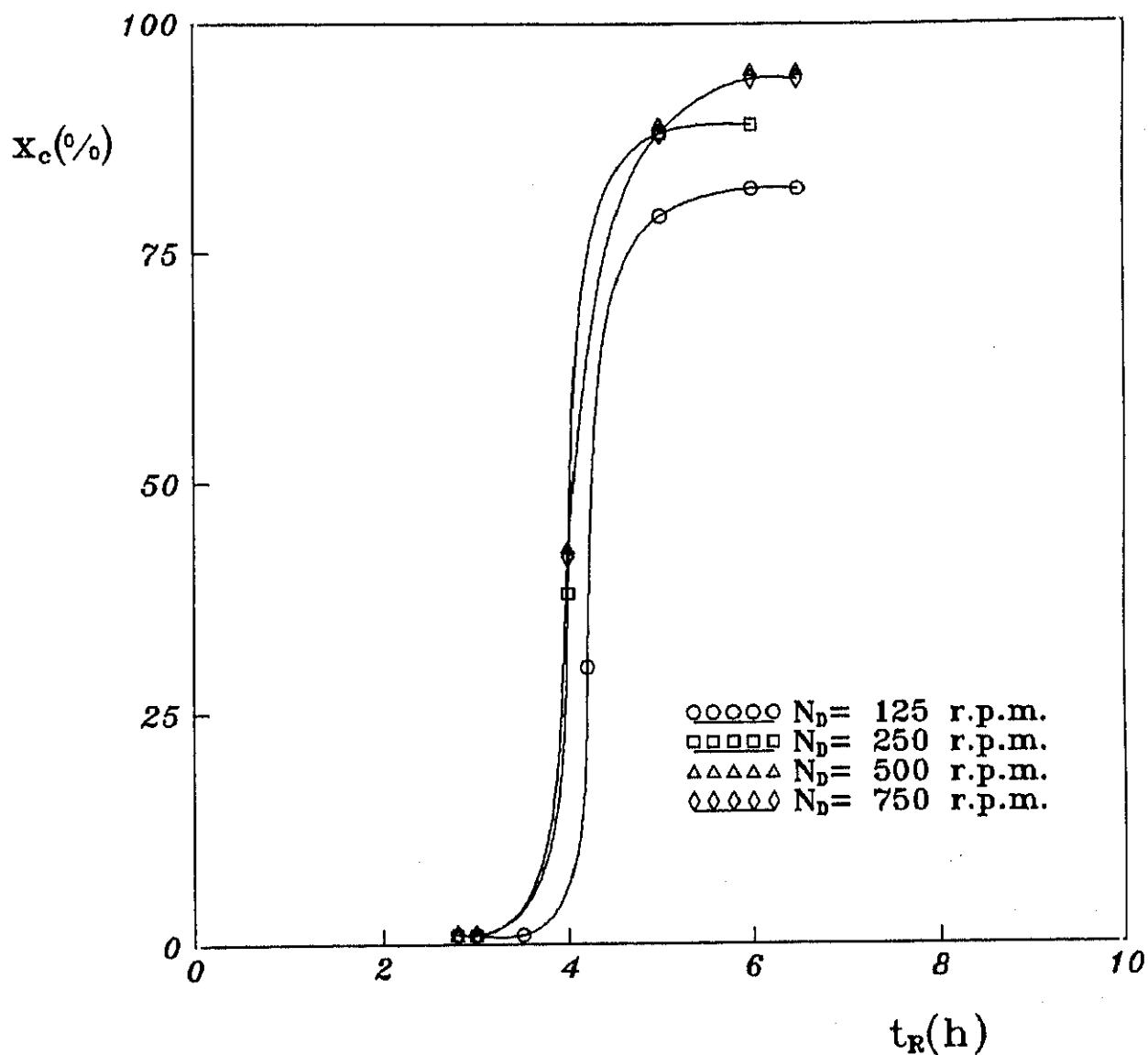


Figura 6.34

Selección de las condiciones de formación del gel ($t_D = 1$ h, $T_D = 70^\circ\text{C}$).

Influencia de la velocidad de agitación

(Experimentos 24.1 a 24.4)

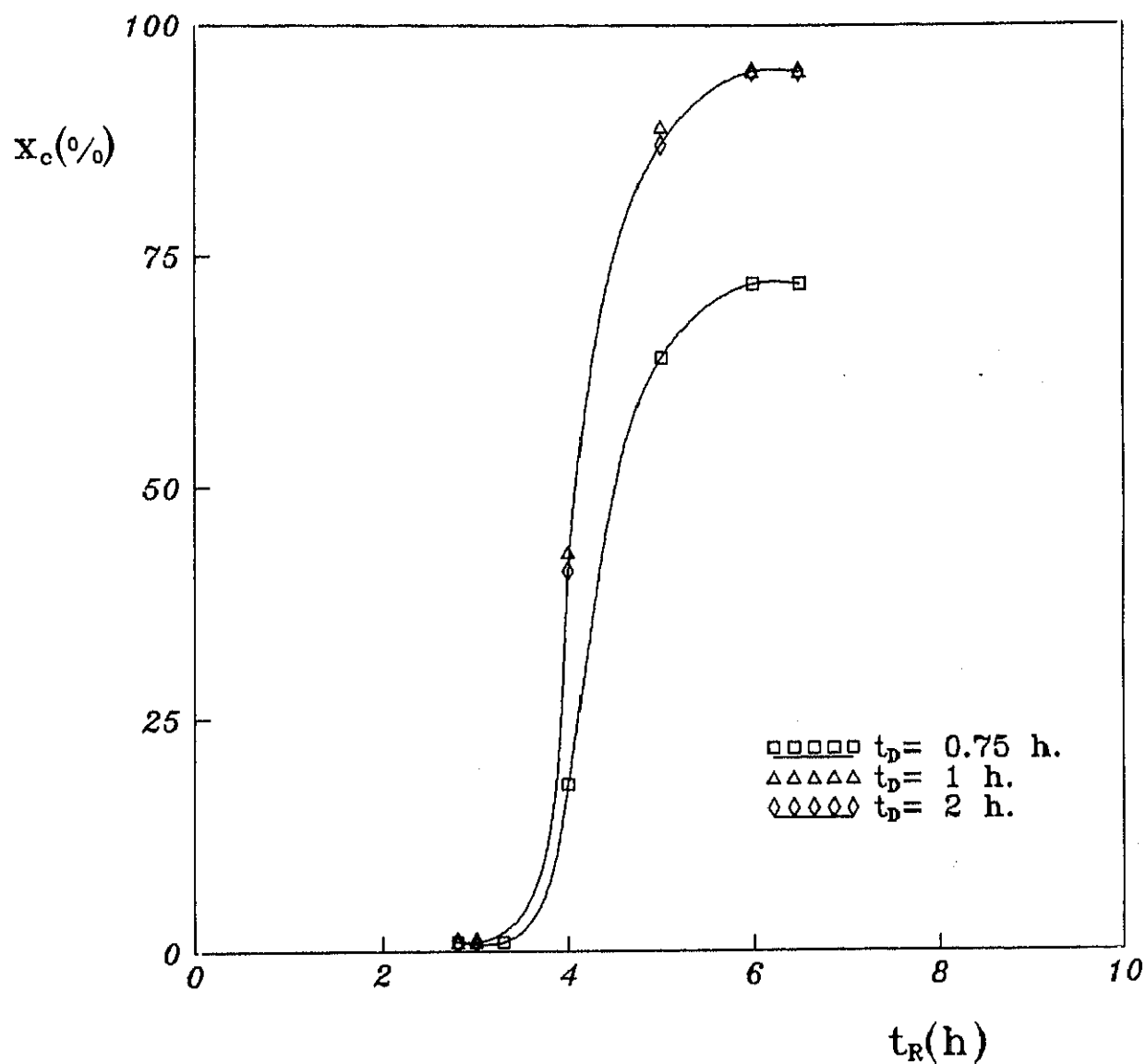


Figura 6.35

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 70^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)
 Influencia del tiempo de formación del gel
 (Experimentos 24.3, 24.5 y 24.6)

insuficientes para que el metacaolín sea atacado completamente. Como se puede observar, al utilizar sílice precipitada como fuente adicional de sílice y añadirla al inicio de la formación del gel, los tiempos mínimos necesarios de esta etapa para alcanzar el máximo grado de cristalinidad aumentan ligeramente (1 hora frente a los 45 minutos necesarios en el caso del silicato sódico).

En la Figura 6.36 se representan las curvas cinéticas obtenidas a 80°C con tiempos de formación del gel de 0,75, 1 y 2 horas. Se puede observar que tiempos superiores a 1 hora favorecen la nucleación de zeolita P cúbica durante la etapa de crecimiento de la zeolita 13X, alcanzando esta zeolita un bajo grado de cristalinidad para posteriormente transformarse en zeolita P_c, mucho más estable. A diferencia de lo observado al utilizar silicato sódico, en el experimento realizado con un tiempo de formación del gel de 1 hora, la capacidad de intercambio de iones Ca²⁺ obtenida (1,9 mmoles/g zeolita seca) se corresponde con el grado de cristalinidad de dicha zeolita, lo que indica que no ha comenzado la nucleación de la zeolita P y confirma por tanto, que la nucleación de esta zeolita está menos favorecida al utilizar la sílice precipitada.

Por todo ello, y considerando las propiedades de las zeolitas obtenidas, se seleccionó la temperatura de 70°C y el tiempo de 1 h. que garantizan una adecuada velocidad de ataque al metacaolín y con ello la formación de zeolita 13X de gran estabilidad y con el grado de cristalinidad más elevado.

6.2.3. ENVEJECIMIENTO.

Como se ha comentado anteriormente, el envejecimiento produce un aumento de la nucleación del gel amorfo, aumentando por ello su reactividad, siendo este efecto menos acusado a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

Con el fin de evaluar la conveniencia de envejecer el gel, se realizaron síntesis comparativas a partir de geles sometidos a distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento, manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis (Tabla 5.25). De los datos obtenidos se

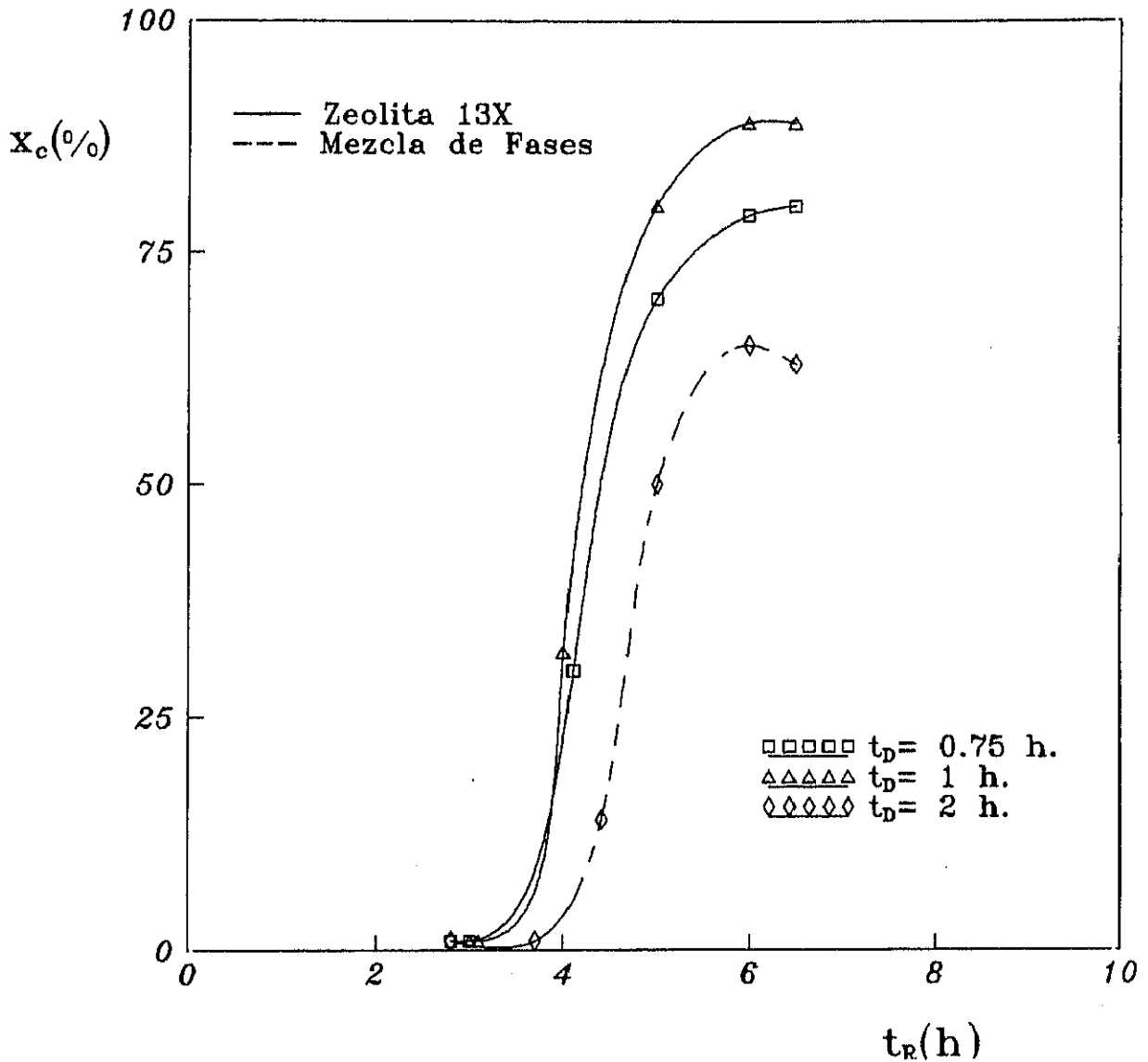


Figura 6.36

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 80^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)

Influencia del tiempo de formación del gel

(Experimentos 24.7 a 24.9)

deduce que la nucleación de zeolita 13X como única fase cristalina solo está claramente favorecida cuando el envejecimiento del gel se realiza a temperaturas bajas ($T_E = 20^\circ\text{C}$) y tiempos elevados ($t_E > 12\text{h}$).

En la Figura 6.37 se representan las curvas cinéticas obtenidas con geles envejecidos a una temperatura de 20°C y distintos tiempos. Se puede observar que el periodo de nucleación t_n , disminuye al aumentar el de envejecimiento t_E , variación que es menos acusada a medida que este aumenta. También se puede observar que en las síntesis realizadas con geles sometidos a periodos de envejecimiento inferiores a 12 horas comienza a nuclearse zeolita P durante el periodo de crecimiento de la zeolita 13X, la cual se transforma rápidamente en zeolita P.

Por otra parte, la cristalinidad de las zeolitas obtenidas aumenta al aumentar t_E , alcanzandose valores del 95% a partir de periodos de envejecimiento de 18 horas. Esto parece indicar una menor reactividad de los geles formados con caolín P y sílice precipitada frente a los obtenidos con el mismo caolín y silicato sódico, ya que para estos últimos con 12 horas de envejecimiento se alcanzaban las máximas cristalinidades.

En la Figura 6.38 se representan las curvas cinéticas obtenidas con geles envejecidos a 30°C y distintos tiempos. Se puede observar como un aumento de la temperatura de envejecimiento favorece notablemente la formación de zeolita P en su forma tetragonal (P_t), la cual se transforma completamente a lo largo de la cristalización en zeolita P cúbica (P_c). La transformación de zeolita P_t en P_c , como se indicó anteriormente, parece comenzar cuando la velocidad de cristalización de la zeolita P_t disminuye, lo cual coincide con un aumento de la relación Si/Al en la fase líquida. Este aumento está provocado por la formación de zeolitas 13X y P_t , las cuales poseen una relación Si/Al menor que el gel amorfo de partida.

Por todo ello, y puesto que como se ha dicho anteriormente, los costes de las instalaciones para la fabricación de la zeolita aumentan considerablemente con t_E , se seleccionaron como condiciones de envejecimiento más adecuadas para estos geles una temperatura de 20°C y un tiempo de 18 horas, tiempo mínimo necesario que garantiza la obtención de zeolita 13X de elevada cristalinidad.

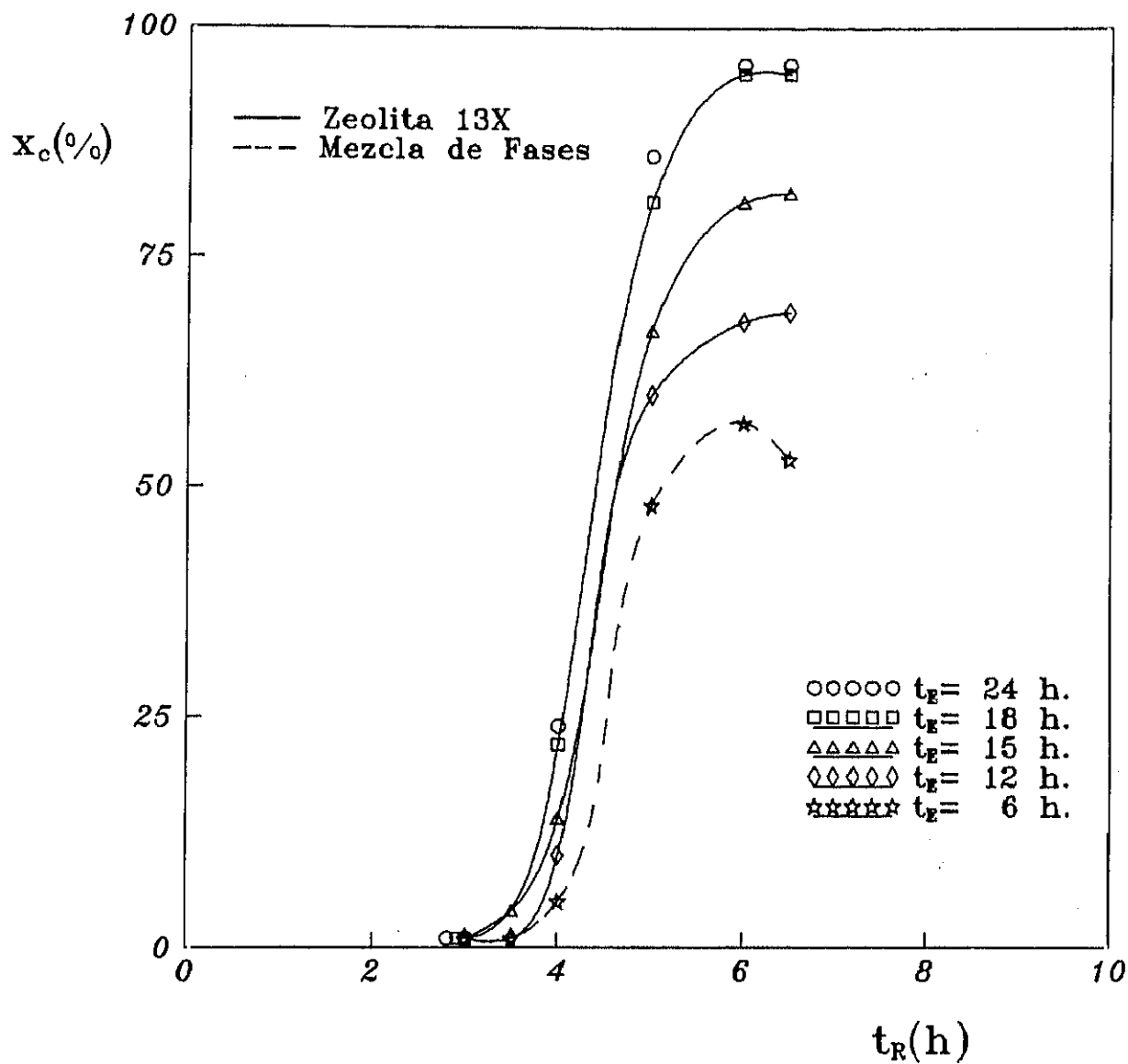


Figura 6.37
Influencia del periodo de envejecimiento ($T_E = 20^\circ\text{C}$)
(Experimentos 25.1 a 25.5)

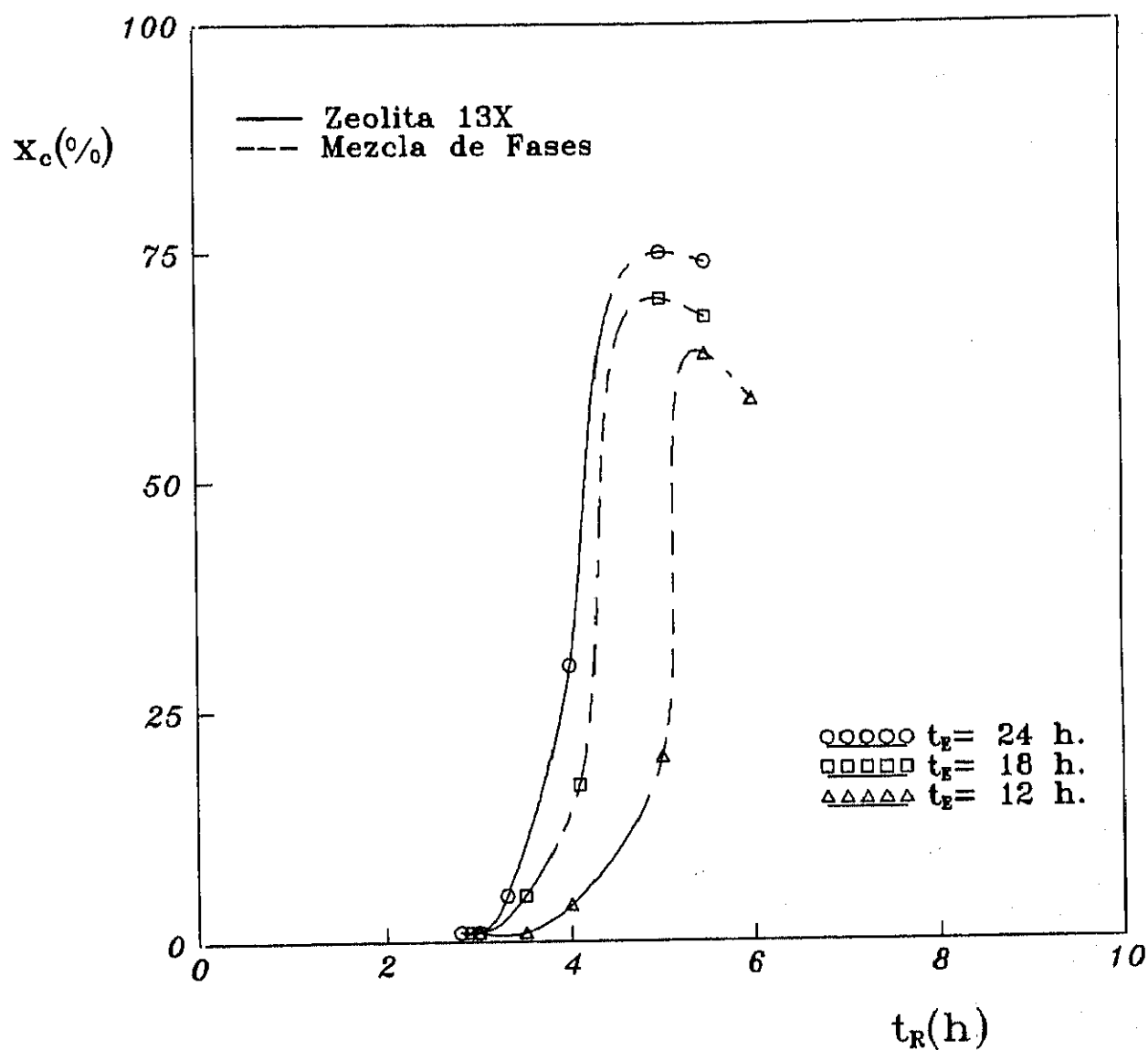


Figura 6.38
Influencia del periodo de envejecimiento ($T_E = 30^\circ\text{C}$)
(Experimento 25.6 a 25.8)

6.2.4. CRISTALIZACION.

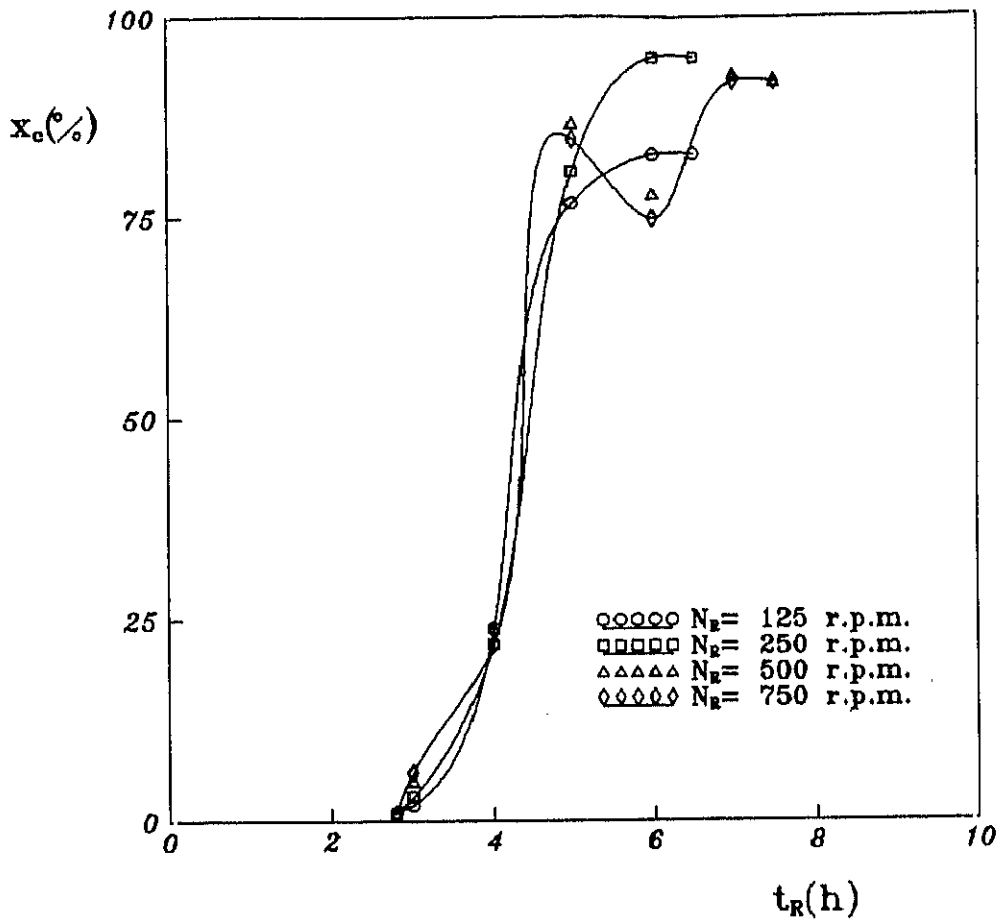
Para seleccionar las condiciones de cristalización más adecuadas que condujesen a una zeolita 13X que cumpliera las especificaciones exigidas para su uso en detergentes, se realizaron experimentos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1), así como con geles de características similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración), modificando en cada uno de ellos alguna de las variables más significativas anteriormente indicadas.

i) *Optimación de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1).*

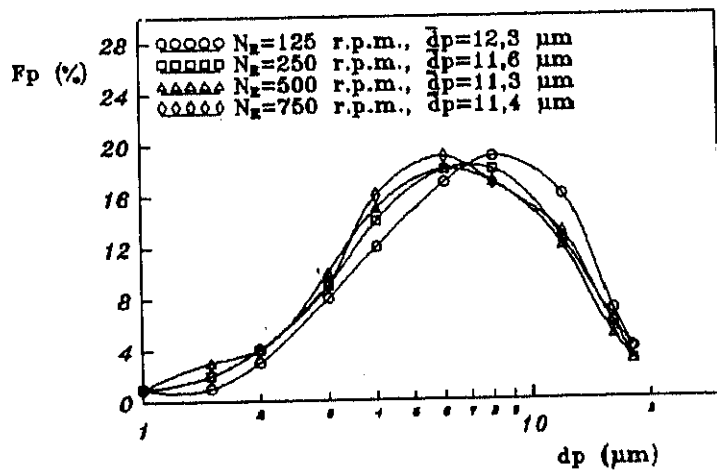
- Velocidad de agitación, N_R .

A fin de determinar la velocidad mínima de agitación, se realizaron experimentos comparativos de síntesis en los que se varió ésta, manteniendo constantes las restantes variables de cristalización en los valores seleccionados para el GEL 1 en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

En la Figura 6.39 se representan las curvas cinéticas y las de distribución de tamaños de partícula (DTP) de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.26). Se puede observar que para valores de la velocidad de agitación de 125 r.p.m., se alcanza un menor grado de cristalinidad ya que esta agitación es insuficiente para mantener la homogeneización del medio, mientras que para valores de esta variable superiores a 250 r.p.m., las zeolitas obtenidas presentan dos periodos de crecimiento entre los cuales se observa una pérdida de cristalinidad. Esto parece indicar que la zeolita sintetizada tiene una baja estabilidad y se redissuelve en el medio de cristalización sometido a elevadas velocidades de agitación. La zeolita cristalizada en el segundo periodo posee una relación Si/Al ligeramente superior a la obtenida inicialmente (Tabla 5.26). Esto es debido a que la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel aumenta al nuclearse zeolita 13X de baja relación Si/Al y que al aumentar esta relación aumenta la estabilidad de dicha zeolita.



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.39

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la velocidad de agitación
(Experimentos 26.1 a 26.4)

Por otro lado, no se observa la presencia de zeolita P en ninguno de los experimentos, lo que confirma que la sílice precipitada favorece menos la nucleación de esta zeolita que el silicato sódico.

En la Figura 6.39 b) se representan las DTP de las zeolitas obtenidas observándose que para valores de N_R superiores a 250 r.p.m. estas prácticamente coinciden, y que la correspondiente a $N_R = 125$ r.p.m. tiene mayor porcentaje de partículas con $dp > 10\mu m$ y mayor tamaño medio de partícula. Probablemente esto se debe al menor grado de nucleación secundaria que se produce para valores bajos de N_R (Garside, 1985), generándose menor número de núcleos cristalinos, y un mayor crecimiento de los mismos.

Por todo ello, se seleccionó para la etapa de cristalización una velocidad de agitación de 250 r.p.m..

- Temperatura de cristalización, T_R .

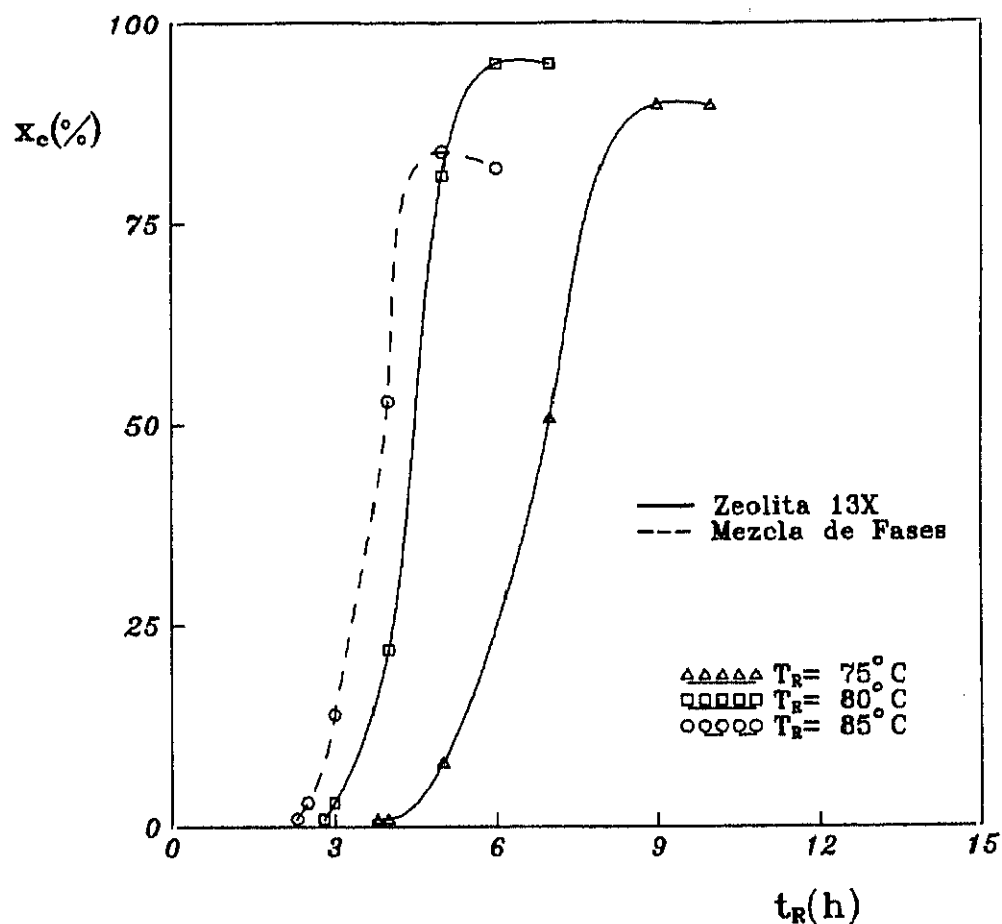
A fin de determinar la temperatura más adecuada para la etapa de cristalización se realizó una serie de experimentos comparativos de síntesis modificando dicha variable. En la Figura 6.40 se representan las curvas cinéticas y las de distribución de tamaños de partícula (DTP) de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.27).

Se puede observar que al aumentar la temperatura de cristalización disminuyen los periodos de nucleación y crecimiento y que a una temperatura de 85°C se obtiene una mezcla de zeolitas 4A y 13X. Por otra parte, las DTP obtenidas (Figura 6.40 b), se desplazan a la derecha al aumentar la temperatura de cristalización, aumentando por tanto el tamaño medio de partícula.

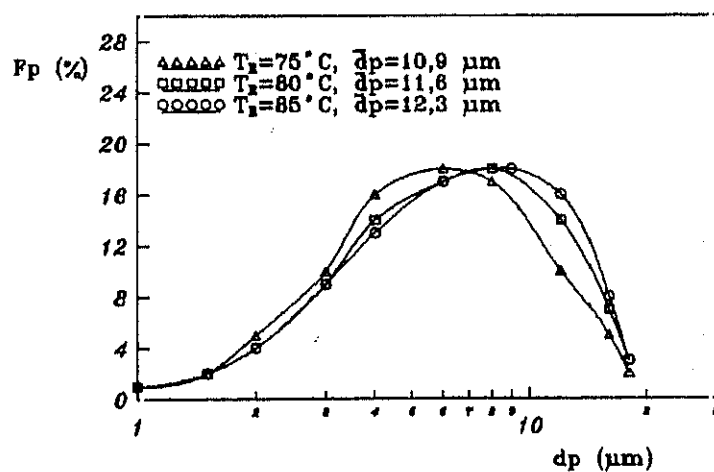
Por todo ello, se seleccionó para este gel 80°C como temperatura de cristalización más adecuada.

- Relación molar SiO_2/Al_2O_3

Una vez fijadas la temperatura de cristalización y la velocidad de agitación, se estudió la posible reducción de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 del gel con el fin de reducir la relación Si/Al de la zeolita 13X



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.40

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la temperatura de cristalización
(Experimentos 27.1 a 27.3)

sintetizada, aumentando con ello su capacidad de cambio. Para ello se realizaron 3 experimentos comparativos de síntesis disminuyendo el valor de esta variable (Tabla 5.28). En las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.41) se puede observar que al trabajar con valores de esta relación molar inferiores a 2,9 se obtienen porcentajes crecientes de zeolita 4A junto con la zeolita 13X, no afectando practicamente esta variable al resto de las propiedades de la zeolita por lo que se seleccionó el valor de 2,9 como el más adecuado para esta variable.

- Relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Con el fin de estudiar la influencia de esta variable sobre las propiedades de la zeolita 13X obtenida se realizaron 3 experimentos comparativos de síntesis (Tabla 5.29) en los que se modificó esta variable. En las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.42) podemos observar que para valores superiores a 1,1 los periodos de crecimiento disminuyen y se favorece la nucleación de zeolita 4A, mientras que valores inferiores provocan un aumento de la relación Si/Al de la zeolita 13X obtenida. Por otro lado, el grado de cristalinidad de la zeolita se mantiene constante al aumentar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ al igual que el resto de sus propiedades (capacidad de cambio, tamaño de partícula y blancura), por lo que se seleccionó el valor de 1,1 como el más adecuado para esta variable.

- Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

Con el fin de ajustar el tamaño de partícula de la zeolita 13X sintetizada, se realizaron 3 experimentos modificando la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Tabla 5.30). En la Figura 6.43 se representan las curvas cinéticas y la DTP obtenidas, observándose que al aumentar esta variable lo hacen los periodos de nucleación y de crecimiento de la zeolita, desplazándose a la derecha las curvas de distribución de tamaño de partícula.

Las zeolitas obtenidas en esta serie de experimentos prácticamente cumplen las especificaciones de grado de cristalinidad, capacidad de cambio y blancura. De todas ellas, la obtenida con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 30, es la que tiene una DTP que practicamente cumple las especificaciones, pues tiene un porcentaje de partículas con $dp < 1\mu\text{m}$: del 0.4%, inferior al 1%

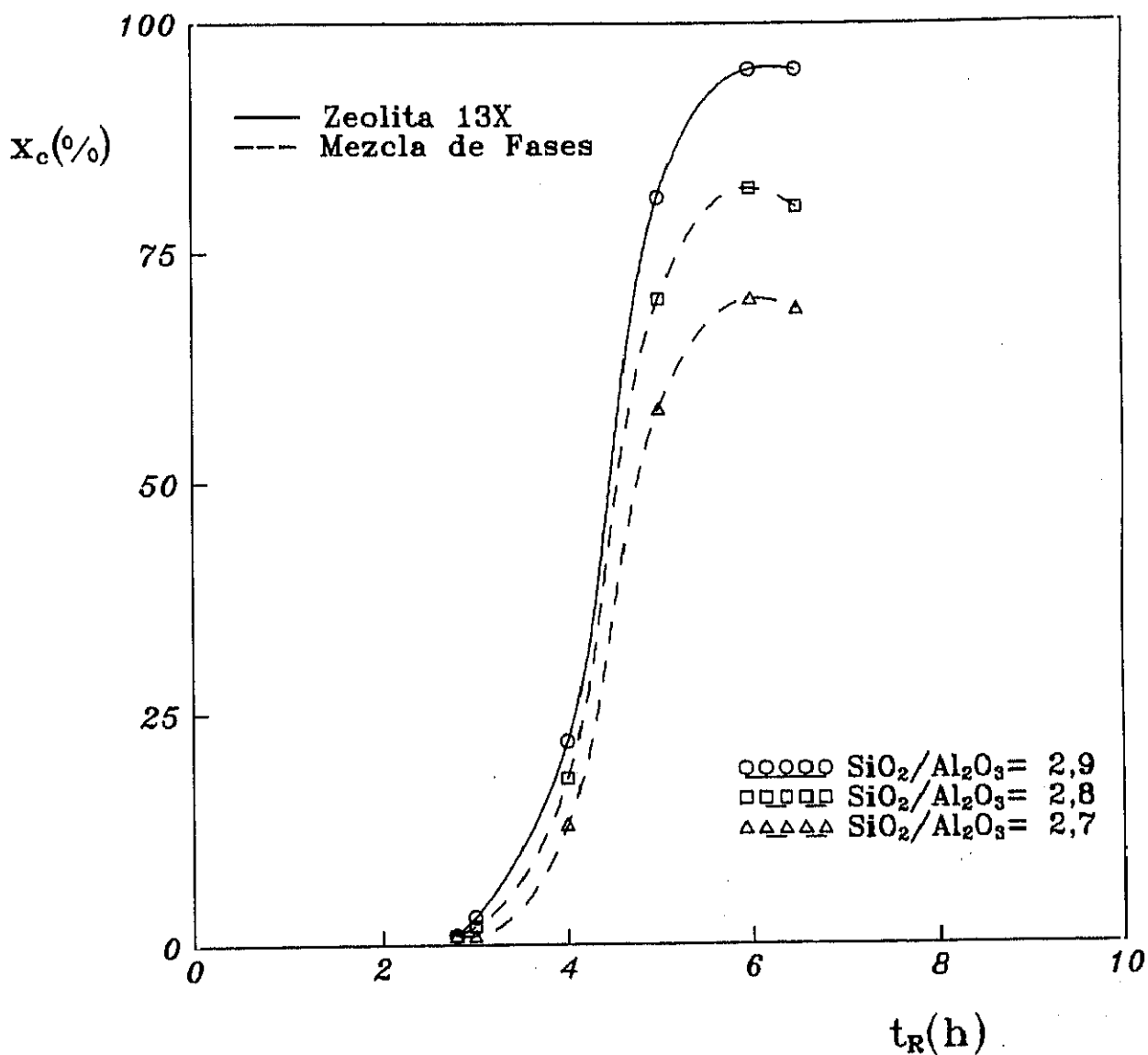


Figura 6.41

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

(Experimento 28.1 a 28.3)

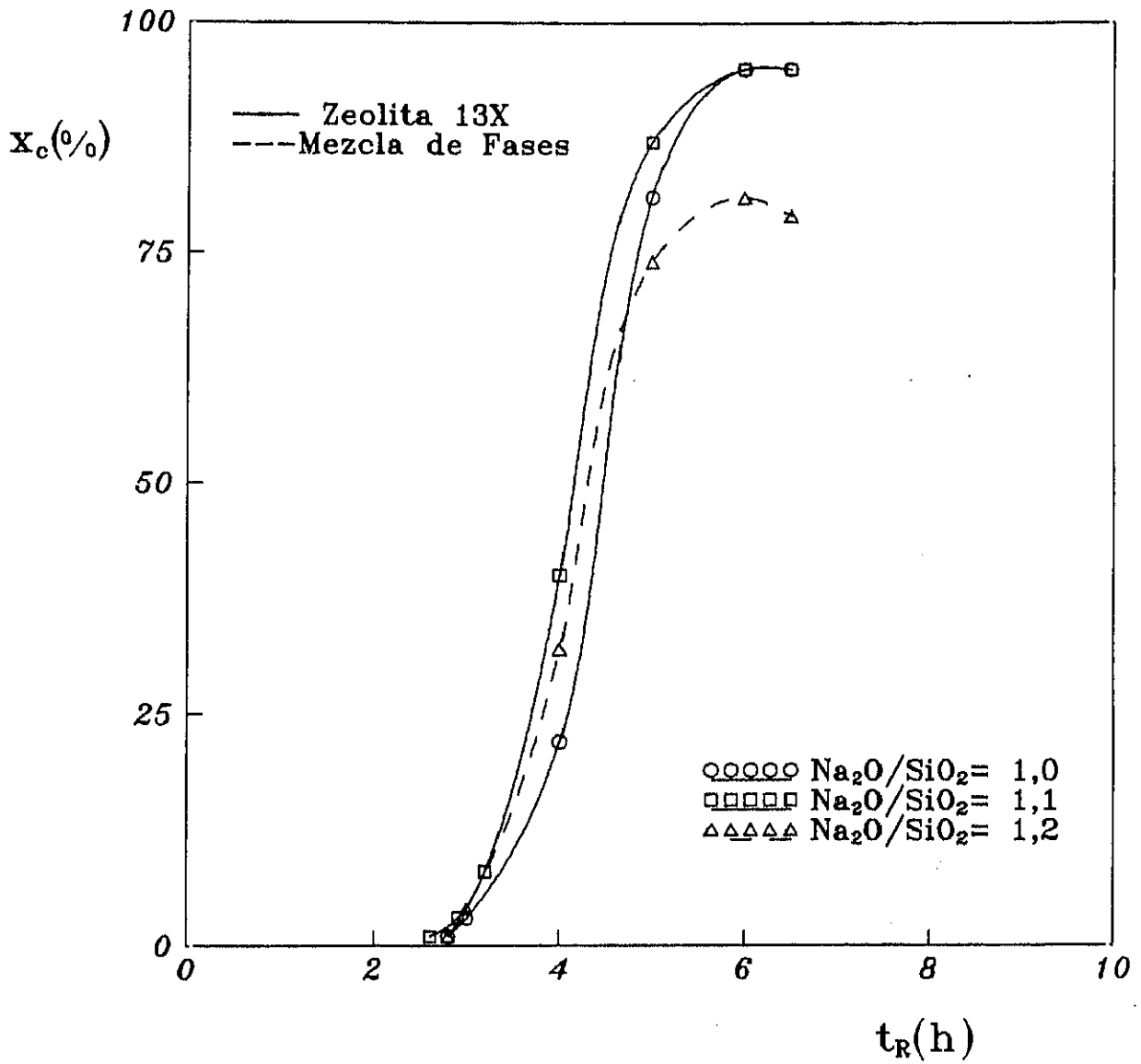
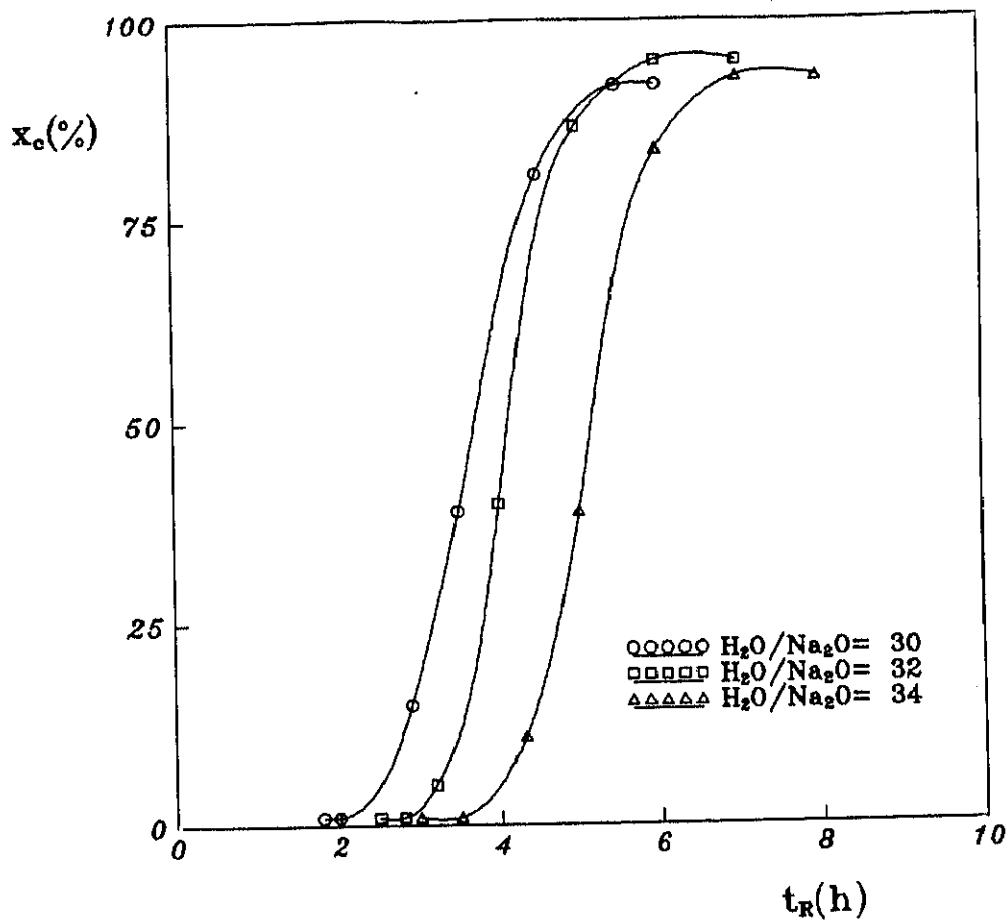


Figura 6.42

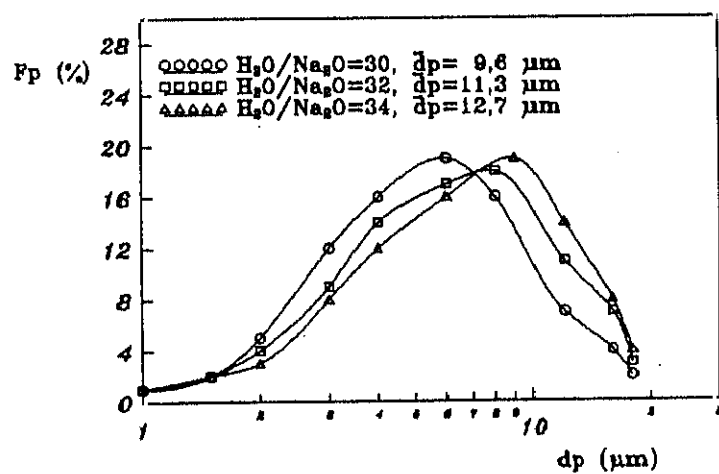
Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la relación molar Na_2O/SiO_2

(Experimento 29.1 a 29.3)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.43

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la relación molar H_2O/Na_2O
(Experimentos 30.1 a 30.3)

exigido, y un 14% de partículas con un tamaño superior a 10 μ m, que si bien es superior al exigido (0%), éstas partículas se pueden separar mediante algún dispositivo por ejemplo de tipo ciclónico, y moliéndolas incorporarlas de nuevo al producto final.

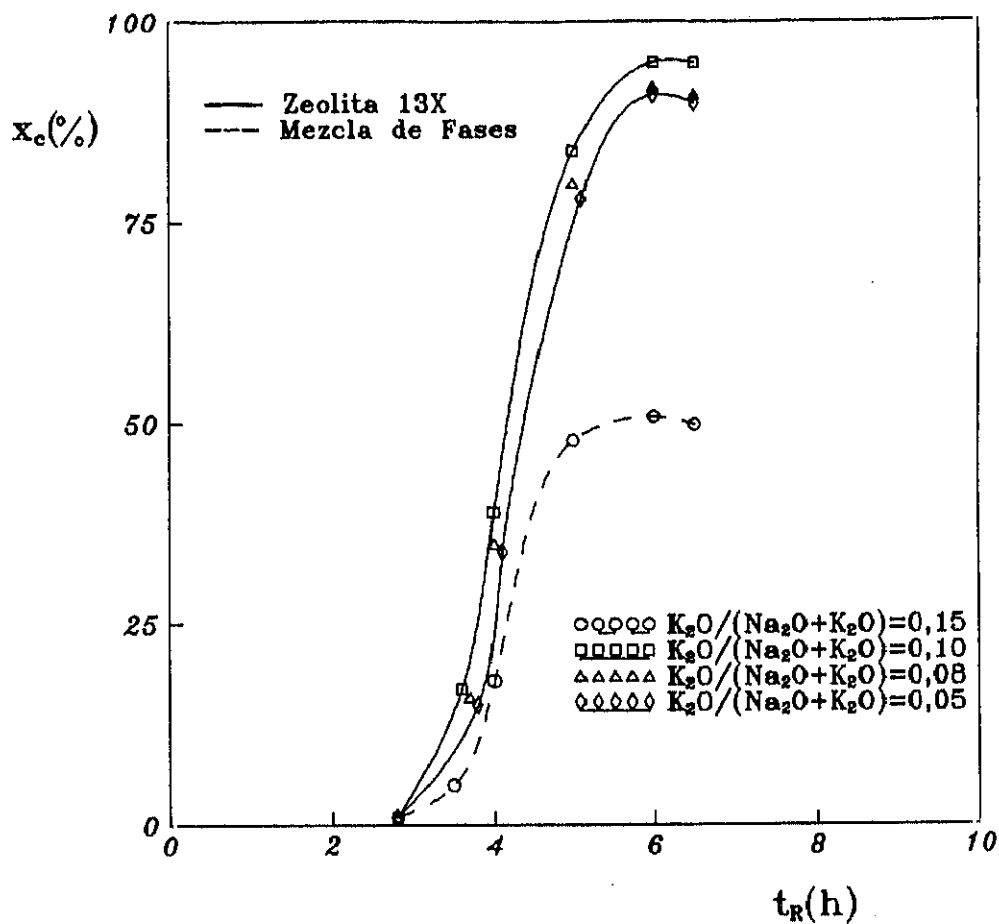
- Influencia de la adición de potasio

Puesto que desde el punto de vista de la utilización de la zeolita 13X en la formulación de detergentes, esta debe poseer la mayor capacidad de cambio posible y teniendo en cuenta la influencia, puesta de manifiesto en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico, de la adición de potasio sobre la relación Si/Al de la zeolita sintetizada y por tanto sobre su capacidad de intercambio, se decidió realizar una serie de experimentos modificando la relación $K_2O/(Na_2O + K_2O)$.

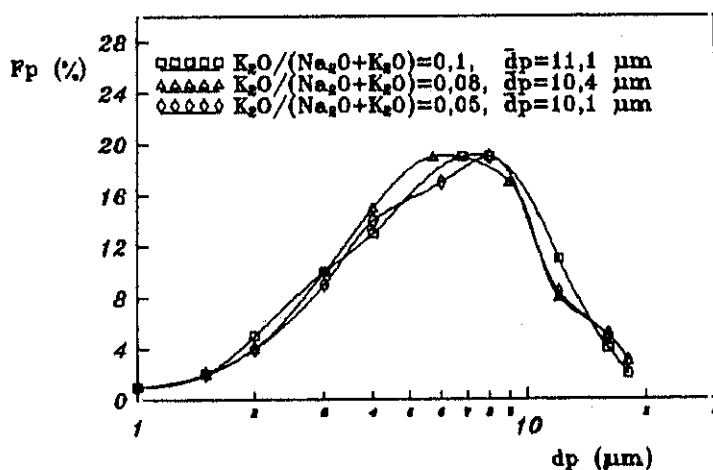
Los resultados obtenidos (Tabla 5.31) indican que valores de esta variable superiores a 0,1 favorecen la formación de zeolita P, siendo esta la única fase cristalina formada para valores de 0,2 y superiores. En la Figura 6.44 se muestran las curvas cinéticas y de DTP obtenidos para valores de esta relación inferiores a 0,2, resultando prácticamente coincidentes las curvas cinéticas de los tres experimentos en los que se obtuvo zeolita 13X pura, mientras que las DTP difieren, aumentando el tamaño medio de partícula con el contenido en potasio.

Por otro lado, la relación Si/Al disminuye ligeramente al aumentar la proporción de potasio en la zeolita. Teniendo en cuenta este efecto así como el producido sobre el tamaño medio de partícula, se seleccionó el valor 0,1 como el óptimo de esta variable.

Cabe destacar que las zeolitas sintetizadas con este tipo de geles cumplen las especificaciones de grado de cristalinidad y blancura y poseen una capacidad de cambio de iones calcio practicamente similar a la de la zeolita 4A, siendo muy superior la capacidad de intercambio de iones magnesio, por lo que son aptas para su utilización en la formulación de detergentes siempre que se separen de ellas las partículas con $dp > 10 \mu m$.



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.44

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$
(Experimentos 31.2 a 31.5)

ii) Optimización de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración).

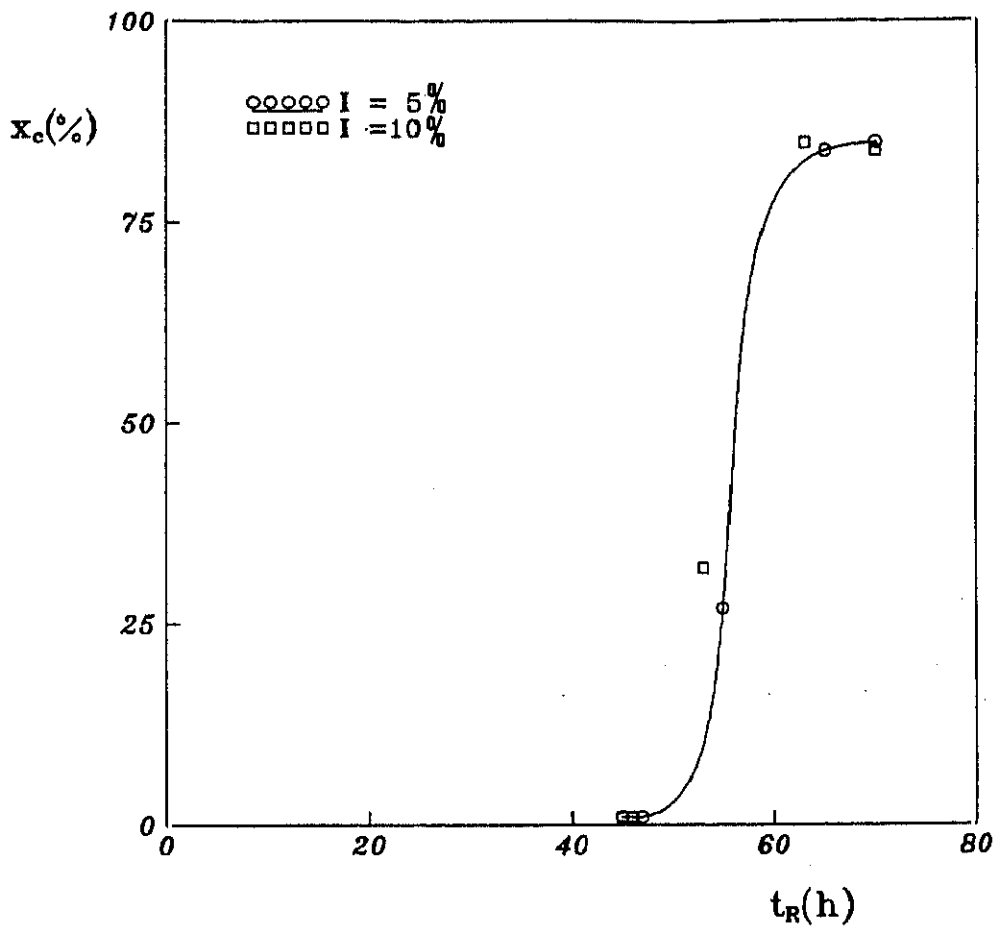
Como se ha comentado reiteradamente, para el uso de la zeolita 13X en la formulación de detergentes es de sumo interés su capacidad de intercambio, y para que ésta sea elevada la zeolita debe poseer una relación Si/Al próxima a 1. Por ello y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín y silicato sódico, se consideró interesante realizar un estudio con geles de características similares al GEL 2, disminuyendo la reactividad, la temperatura de cristalización y aumentando la dilución, lo cual permitiría reducir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel sin la aparición como impureza de la zeolita 4A.

Si la síntesis se lleva a cabo a bajas temperaturas las etapas de formación del gel y de cristalización se solaparían, simplificándose bastante el proceso, ya que este se realizaría en una sola etapa de síntesis, formando un gel el cual se sometería a baja temperatura hasta su cristalización. En esta situación, y para favorecer la velocidad de nucleación de la zeolita 13X se consideró interesante estudiar el efecto de la siembra.

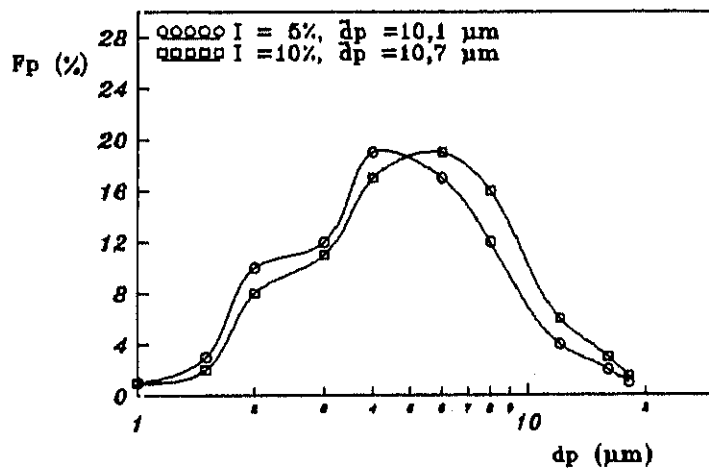
- Siembra.

Para estudiar el efecto de la siembra de cristales de zeolita 13X, se realizaron tres experimentos comparativos de síntesis manteniendo constante la temperatura de cristalización (50°C), la velocidad de agitación (250 r.p.m.), la composición del gel ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 70$) en valores fijados inicialmente según la experiencia adquirida en los apartados anteriores y variando el porcentaje de siembra.

Las curvas cinéticas y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.45 (Tabla 5.32). Puede observarse que con la adición de siembra se favorece notablemente la nucleación de zeolita 13X, y que las curvas cinéticas y de DTP obtenidas con 5% y 10% de siembra son prácticamente coincidentes, obteniéndose zeolitas con relaciones Si/Al inferiores a las del GEL 1 (1,07) por lo que su capacidad de cambio es superior (2,3 y 1,3 mmol Ca^{2+} y mmol Mg^{2+} /g. zeolita seca respectivamente).



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.45

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
Influencia de la siembra
(Experimento 32.2 a 32.3)

Los grados de blancura y la distribución de tamaños de partícula presentan también valores adecuados para el uso de estas zeolitas en la formulación de detergentes.

Por todo ello, se seleccionó el valor de 5% como el más adecuado para esta variable.

- Temperatura de cristalización.

Con el fin de reducir los tiempos de cristalización necesarios para obtener zeolita 13X de elevada cristalinidad, se realizaron 3 experimentos (33.1 a 33.3) comparativos aumentando ligeramente la temperatura de cristalización y manteniendo constantes las restantes variables.

En la Figura 6.46 (Tabla 5.33) se representan las curvas cinéticas obtenidas. Puede observarse que al aumentar la temperatura se reducen notablemente los periodos de nucleación y crecimiento, obteniéndose un 15% de zeolita 4A en el experimento realizado a 65°C, lo que indica que con la composición de los geles cristalizados no es conveniente trabajar a temperaturas superiores a 60°C. Sin embargo, a esta temperatura, a pesar de que el proceso se realiza en una sola etapa continua (desde la adición de los reactivos, hasta la cristalización de la zeolita), los tiempos de reacción siguen siendo excesivamente largos (52 horas) para hacer interesante este procedimiento. Por ello y con el fin de favorecer la formación de un elevado número de núcleos cristalinos, se mantuvo el gel a 60°C y posteriormente se elevó esta temperatura a 80°C (temperatura seleccionada en el GEL 1 por encima de la cual podrían cristalizar otras fases) con el fin de acelerar el crecimiento de dichos núcleos.

Para ello se realizaron 3 experimentos cinéticos (Experimentos 33.4 a 33.6) de síntesis modificando los tiempos a los cuales se mantenía el gel a 60°C (Tabla 5.33). El aumento de temperatura de 60 a 80°C se realizó gradualmente ya que el reactor se mantuvo en el mismo baño durante toda la síntesis.

En las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.47), se puede observar que al disminuir el tiempo de cristalización a 60°C, los periodos de nucleación

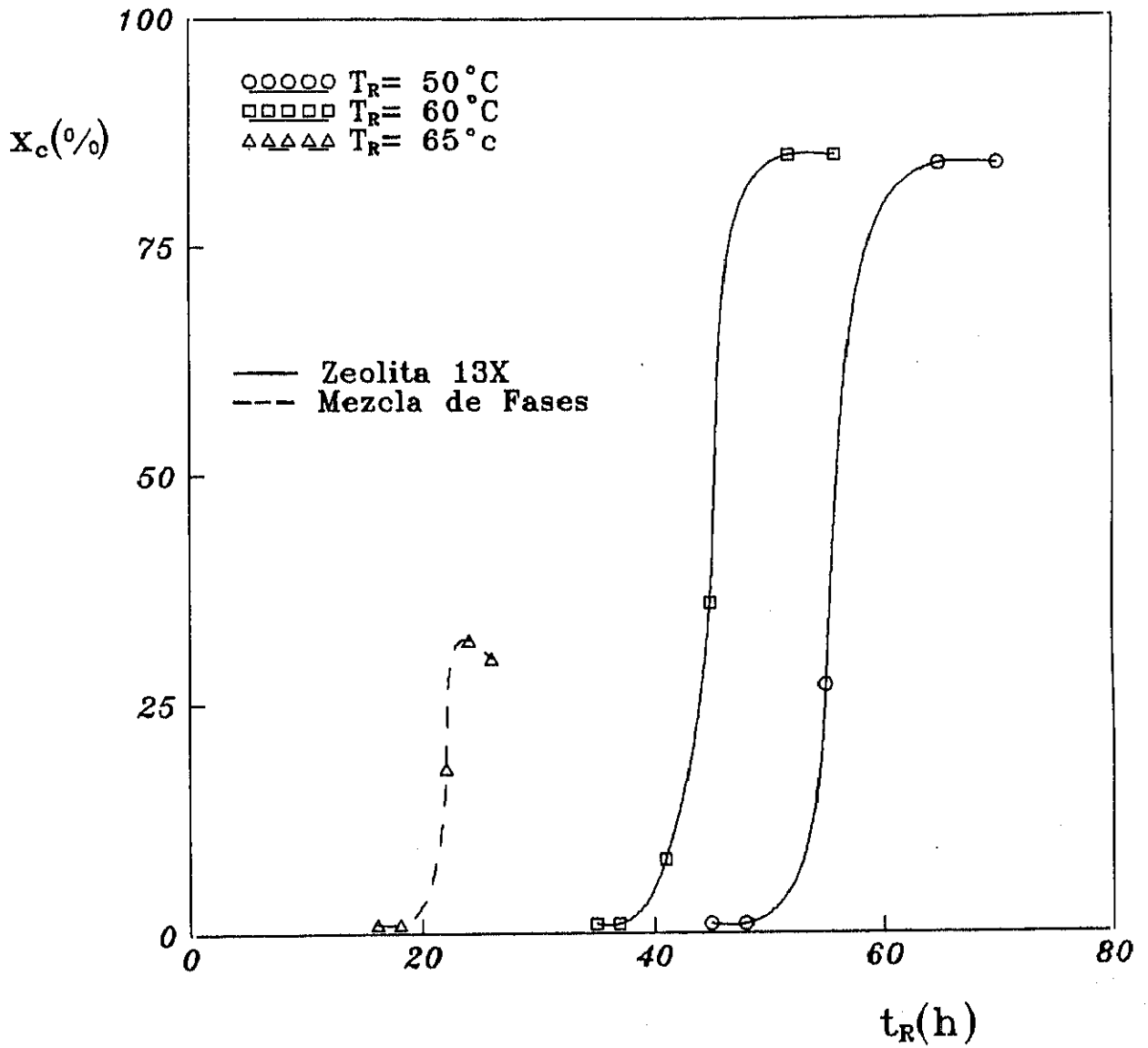


Figura 6.46

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
 Influencia de la temperatura de cristalización
 (Experimentos 33.1 a 33.3)

y crecimiento aumentan, y que después de mantener el gel 15 horas a 60°C, en solo 5 horas a 80°C se obtiene una zeolita 13X de la máxima cristalinidad, con una relación Si/Al de 1,06, una capacidad de cambio de 2,5 mmol de Ca^{2+} y 1,5 mmol Mg^{2+} /g. zeolita seca y un grado de blancura de 95% (Tabla 5.19).

Por otra parte en la Figura 6.47 b) se muestran las DTP obtenidas en estos experimentos. Se puede observar que las distribuciones son más amplias al aumentar la temperatura de 60°C a 80°C, aunque tienen un menor porcentaje de partículas con tamaño superior a 10 μm (9%), lo que determina que el tamaño medio de partícula sea de 8,6 μm en el experimento realizado manteniendo el gel 15 horas a 60°C.

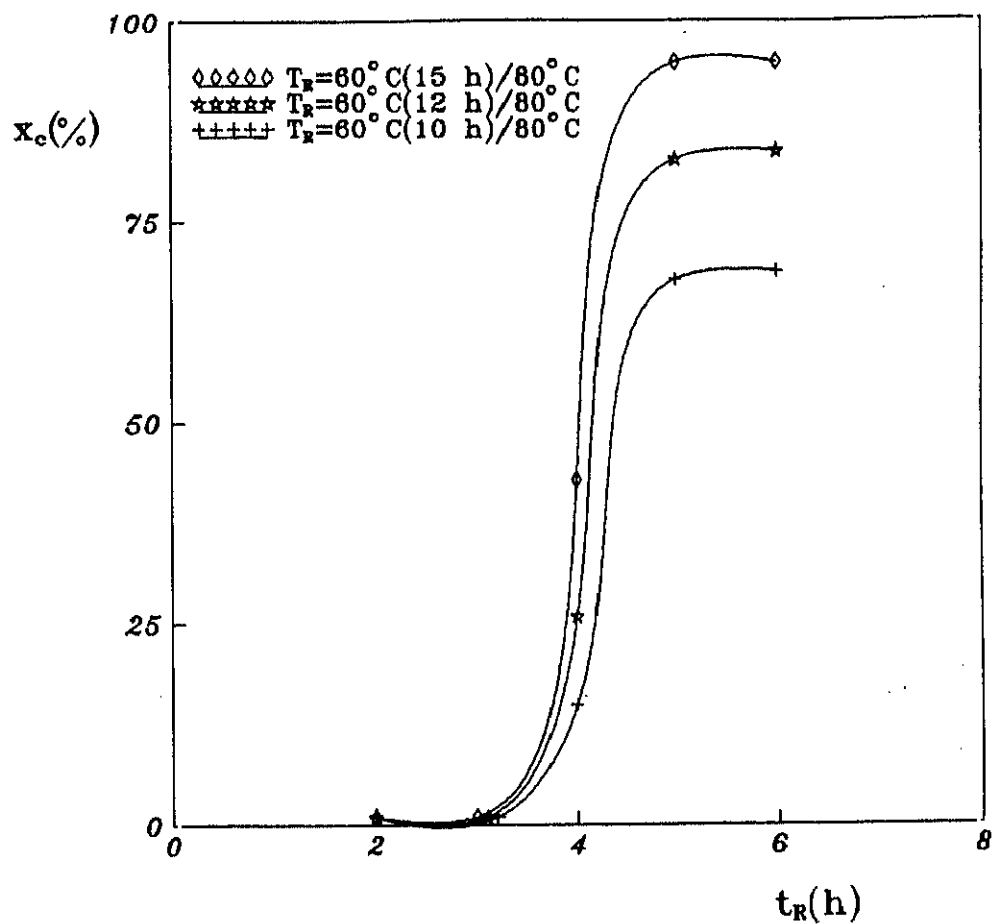
Por todo ello, se seleccionó un tiempo de 15 horas para el tratamiento del gel a 60°C, valor con el cual se obtiene posteriormente una zeolita con propiedades adecuadas para su uso en la formulación de detergentes.

- Composición del gel.

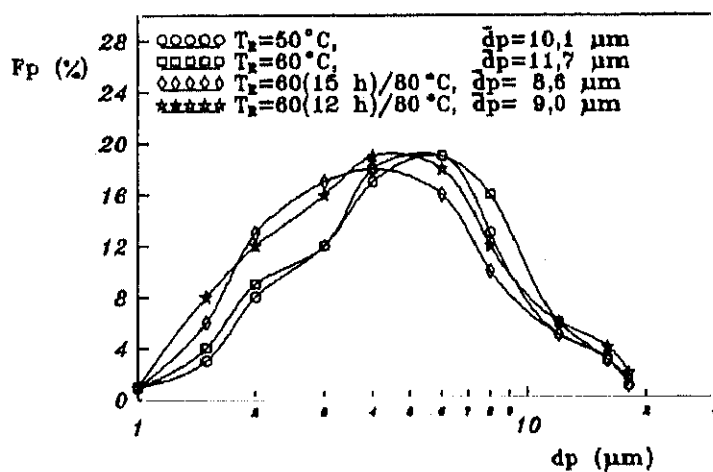
Con el fin de optimar la composición del gel se realizaron 4 experimentos de síntesis modificando ligeramente las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y manteniendo constantes las restantes variables de la síntesis.

En la Figura 6.48 (Tabla 5.34) se muestran las curvas cinéticas y las DTP obtenidas, pudiéndose observar que tanto al disminuir la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ como al aumentar la $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ se producen mezclas de zeolita 13X y 4A. Por otra parte, también se puede observar que en el experimento realizado a $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 65$, el tiempo de cristalización necesario a 80°C es solo de 4 horas, siendo las propiedades de esta zeolita similares a las obtenidas al estudiar la temperatura de cristalización, modificándose ligeramente la distribución de tamaños de partícula, lo que conduce a un valor medio de 8,4 μm .

Se ha obtenido por tanto, una zeolita 13X en un tiempo de 19 horas, con una sola etapa de síntesis, que cumple las especificaciones de capacidad de cambio, blancura y tamaño de partícula exigidas para su uso en la formulación de detergentes.



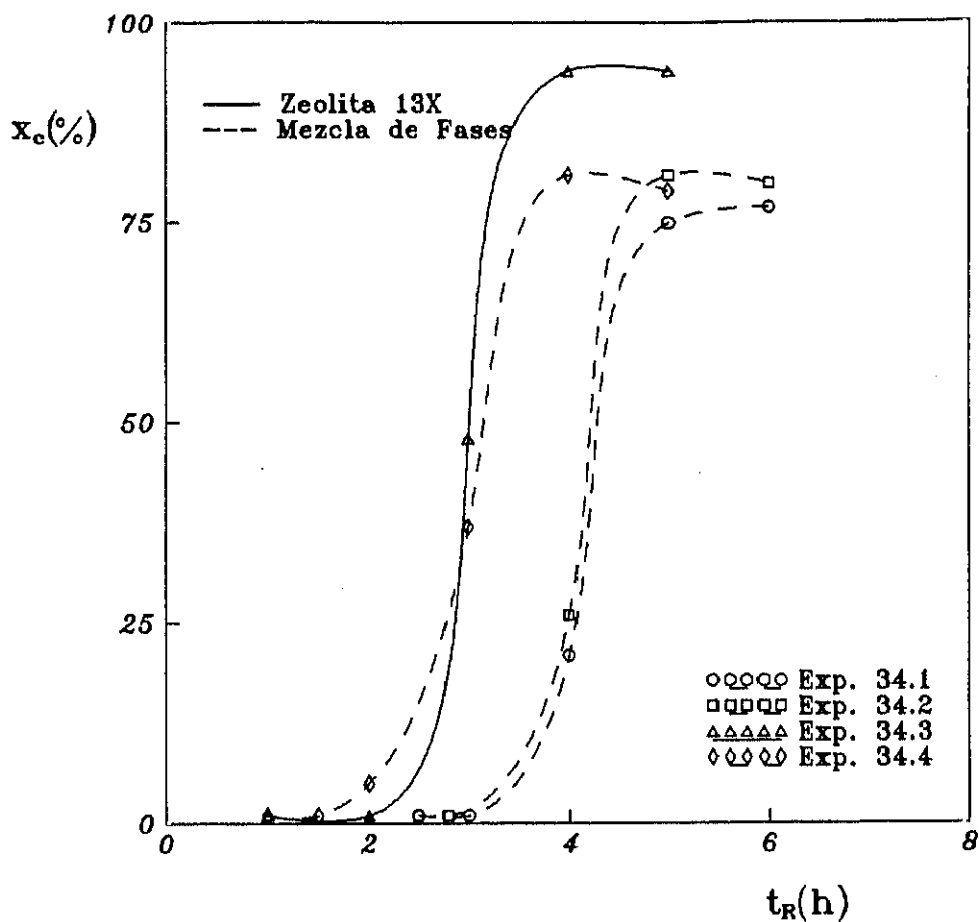
a) Curva cinética



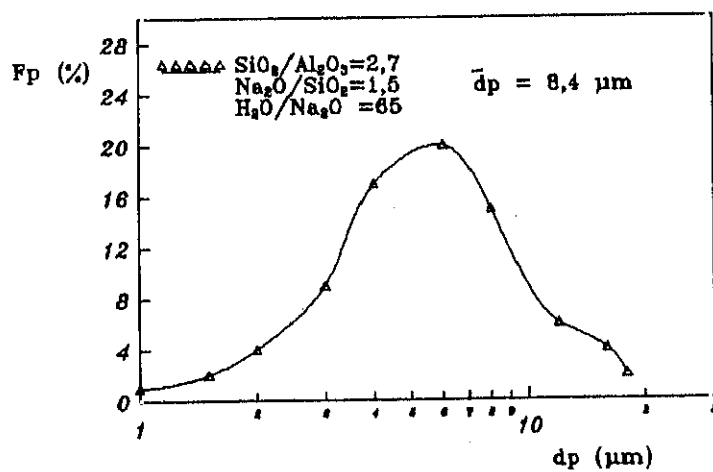
b) DTP

Figura 6.47

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
Influencia de la temperatura de cristalización
(Experimentos 33.4 a 33.6)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.48

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
Influencia de la composición del gel
(Experimentos 34.1 a 34.4)

iii) Estudio comparativo.

En los apartados anteriores se han seleccionado las condiciones óptimas de cristalización de la zeolita 13X a partir de distintos tipos de geles, utilizando como materias primas Caolín P y sílice precipitada. En la Tabla 6.3 se resumen la composición del gel y las condiciones de cristalización seleccionadas, así como los tiempos totales de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas en cada uno de los procedimientos de síntesis estudiados.

Se puede observar que las zeolitas cristalizadas a baja temperatura a partir de geles similares al GEL 2 presentan grados de cristalinidad y blancura elevados (94 y 95% respectivamente), así como las mejores capacidades de cambio de iones Calcio y Magnesio (2,5 y 1,5 mmol/g. de zeolita seca) y el menor diámetro medio de partícula (8,4 μm).

Por otra parte, el procedimiento de síntesis llevado a cabo con este tipo de geles es el más sencillo por realizarse en una sola etapa, lo cual simplifica enormemente las instalaciones necesarias, obteniéndose una zeolita 13X de la máxima cristalinidad en 19 horas.

Por otro lado, la zeolita 13X sintetizada con el GEL 1 posee unas propiedades similares a las comentadas anteriormente, excepto el tamaño medio de partícula que es ligeramente superior (11,1 μm) y las capacidades de cambio que son algo menores.

Si comparamos estos procedimientos de síntesis, observamos que con ambos se obtienen zeolitas 13X aptas para su uso en la formulación de detergentes. Por otra parte, el tiempo total del proceso es menor en geles cristalizados a baja temperatura, siendo también menor el coste de la instalación industrial necesaria, sin embargo el rendimiento por operación es mucho mayor con geles tipo GEL 1 ya que la concentración del medio de cristalización es mucho mayor, por lo que otra vez se llega a una situación globalmente parecida. Por todo ello, se consideró conveniente estudiar la extrapolación a planta piloto para los dos procedimientos.

TABLA 6.3

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas en los distintos procedimientos de cristalización con sílice precipitada.

CONDICIONES SELECCIONADAS			
		GEL 1	GEL 2 (BAJA TEMPERATURA)
<i>Composición del gel:</i>			
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		2,9	2,7
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$		1,1	1,5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$		30	65
$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$		0,1	0
N_R (r.p.m.)		250	250
I (%)		0	5
T_R (°C)		80	60/80
t_R (60°C) (h)		--	15
t_R (total) (h)		6	19
t total síntesis (h)		25	19
PROPIEDADES DE LA ZEOLITA 13X			
x_c (%)		95	94
Si/Al		1,08	1,06
\bar{d}_p (µm)		11,1	8,4
C_I (Ca) (mmol Ca^{2+} /g zeolita)		2,3	2,5
C_I (Mg) (mmol Mg^{2+} /g zeolita)		1,3	1,5
L (%)		94	95

6.2.5. REUTILIZACION DE LAS AGUAS MADRES.

Como se ha indicado anteriormente, el precio final de la zeolita debe ser competitivo frente al del resto de ablandadores, lo que obliga al empleo de materias primas naturales fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 de menor coste que los reaccionantes puros, siendo indispensable la reutilización de aguas madres, dado el exceso de NaOH con el que se trabaja, y su coste.

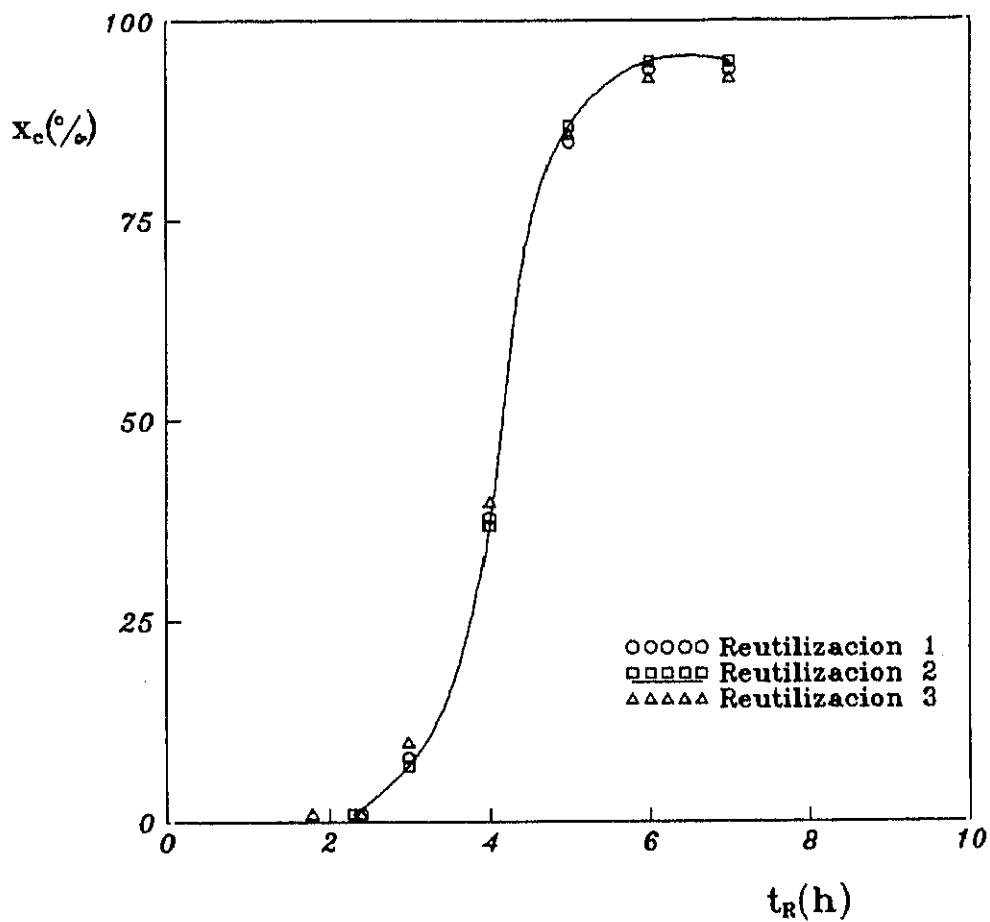
A fin de comprobar la viabilidad de la reutilización de las aguas madres, se realizaron tres síntesis, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1, utilizando en cada una de ellas las aguas madres recuperadas en la anterior (Tabla 5.35). Los datos cinéticos y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.49, observándose en ambos casos que estos se ajustan a curvas cinética y de DTP únicas, siendo totalmente similares las propiedades de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.35).

En la tabla 5.35 se indican las concentraciones de Fe^{3+} en las aguas madres de cada una de las reacciones, así como la máxima concentración de estos iones suponiendo que todo el Fe_2O_3 del caolín utilizado pasase a la disolución, y la blancura de las zeolitas obtenidas referidas al Índice de Luminosidad Hunter, L. Se observa que la concentración de iones Fe^{3+} permanece prácticamente constante en la disolución y que es muy inferior al máximo correspondiente. Esto indica que casi todo el Fe_2O_3 del caolín se incorpora a la zeolita, quedando una pequeña cantidad en las aguas madres, la cual no afecta a la blancura de la zeolita obtenida.

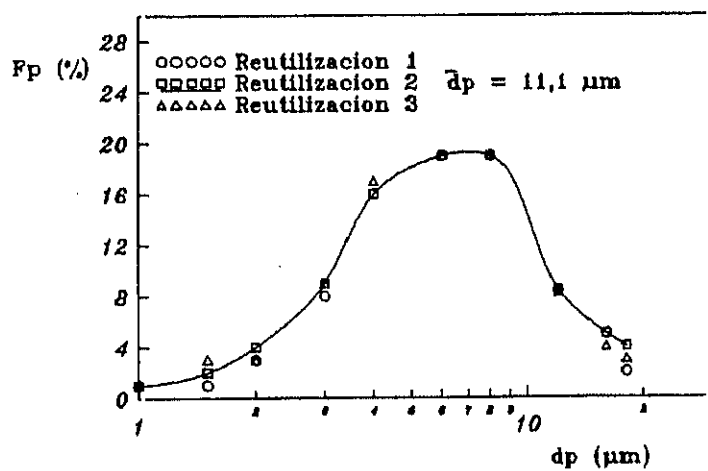
Por tanto, y teniendo en cuenta que las propiedades de la zeolita y la velocidad de la síntesis permanecen constantes, podemos afirmar que es viable la reutilización de aguas madres en la fabricación de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

6.2.6. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO.

Para comprobar que el cambio de escala no plantea ningún problema en la fabricación de zeolita 13X a partir de caolín P y sílice precipitada, se



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.49
Reutilización de aguas madres
(Experimentos 35.1 a 35.3)

realizaron dos reacciones de síntesis en la instalación de planta piloto utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación/volumen de reacción, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1 y para el GEL 2 a bajas temperaturas (Tabla 5.36). En esta instalación de 50 l. de capacidad, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1 se obtiene una producción de 5,1 Kg de zeolita 13X por carga, con un tiempo total del proceso de aproximadamente 25 horas, mientras que en las condiciones seleccionadas para el GEL 2 cristalizado a bajas temperaturas se obtienen 2,5 Kg en aproximadamente 19 horas.

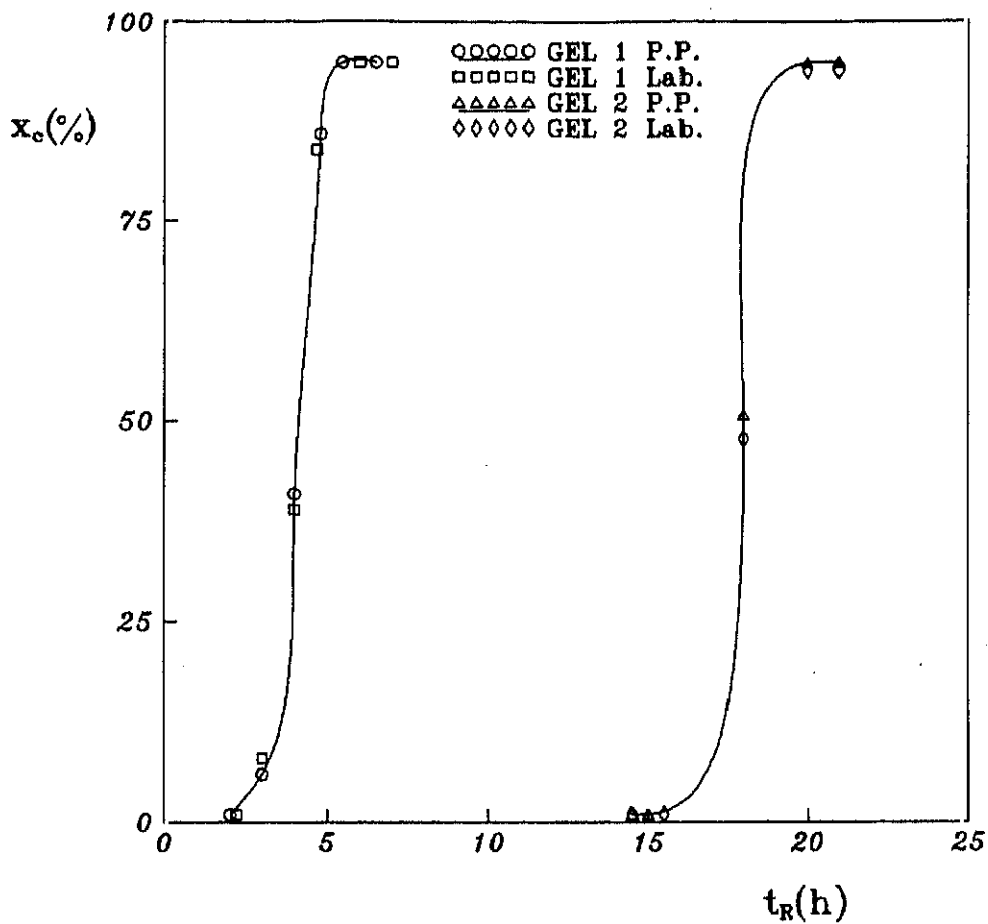
En la Figura 6.50 se comparan los datos cinéticos y de DTP de las zeolitas obtenidas en planta piloto, y los de las obtenidas en las mismas condiciones de laboratorio. Se puede apreciar la similitud existente entre los resultados obtenidos en ambas instalaciones.

Por otro lado, la DTP y el resto de las propiedades de las zeolitas obtenidas en las dos instalaciones también son muy similares.

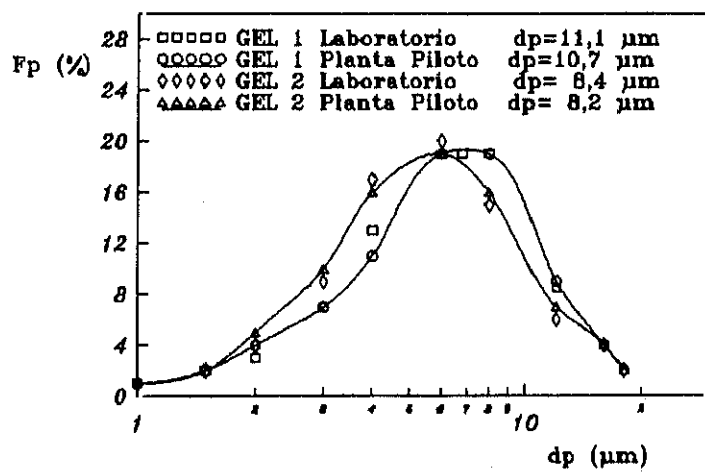
Estos resultados ponen de manifiesto que el criterio de extrapolación utilizado es válido, al menos en el cambio de escala llevado a cabo.

6.3. SINTESIS DE ZEOLITA 13X A PARTIR DE CAOLIN P Y ARCILLAS DE ELEVADA RELACION $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como ya se ha comentado reiteradamente, el empleo de zeolitas en detergentes requiere que su precio sea competitivo con el de los polifosfatos, lo que obliga a producirlas a partir de materias primas naturales fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 , como arcillas, minerales arcillosos, etc. de menor coste que los posibles reaccionantes puros. Por ello y teniendo en cuenta que España posee una gran riqueza y variedad de yacimientos de arcillas, se consideró interesante estudiar la utilización, como fuente adicional de sílice, de arcillas suministradas por las principales empresas arcilleras españolas. Entre las arcillas comercializadas por estas empresas se prese-



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.50
Extrapolación a planta piloto
(Experimentos 36.1 y 36.2)

leccionaron aquellas de las que, con una composición química adecuada, es decir, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior a la del caolín, existían abundantes reservas que permitiesen su explotación con fines comerciales. Así se preseleccionaron las siguientes: Mineral de Almería, Bentonita de Tolsa, Bentonita B, Bentonita Gadorgel, Bentonita Los Trancos, Esmeclita de Vicalvaro y Sepiolita Pangel, cuyas composiciones se indican en el Apéndice 9.5.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos encaminados a estudiar las etapas de formación del gel y periodo de envejecimiento, fueron las establecidas en el apartado 6.1 para el GEL 1 (baja reactividad y alta concentración).

6.3.1. SELECCION DE LA ARCILLA FUENTE ADICIONAL DE SILICE.

Para seleccionar la fuente adicional de sílice entre las siete materias primas nacionales preseleccionadas, se realizaron síntesis comparativas utilizando Caolín P calcinado como fuente principal de SiO_2 y Al_2O_3 y una arcilla como fuente adicional de sílice.

En estos experimentos la formación del gel se llevó a cabo manteniendo la arcilla en agitación a 70°C durante 6 horas añadiendo el caolín 1 hora antes de finalizar esta etapa. La arcilla se calcinó junto con el caolín a 900°C durante 1 hora.

De los resultados obtenidos (Tabla 5.37) se deduce que solo se obtiene zeolita 13X de cierta cristalinidad, aunque mezclada con zeolita 4A, con la Bentonita Los Trancos. En los restantes casos solo se obtuvo zeolita 4A de baja cristalinidad. Esto probablemente se debe, al elevado contenido en MgO que presentan estas arcillas, el cual estabiliza su estructura, dificultando su ataque en el medio de cristalización, y con ello la formación de zeolita 13X (Costa y col., 1988 b).

Por ello, y teniendo en cuenta las elevadas reservas de la Bentonita Los Trancos, se seleccionó esta arcilla como fuente adicional de sílice más adecuada en la síntesis de zeolita 13X.

6.3.2. TRATAMIENTO PREVIO DE LA BENTONITA LOS TRANCOS.

A fin de determinar el tiempo mínimo de calcinación, para transformar completamente en amorfa la estructura cristalina de la arcilla a cada temperatura, se realizaron cuatro series de calcinaciones, una para cada temperatura variando en cada una de ellas el tiempo de calcinación.

En la Figura 6.51 se representan en coordenadas rectangulares los resultados experimentales obtenidos (Tablas 5.38), de la forma grado amorfo, x_A , frente al tiempo de calcinación, t_Q . Se puede observar que en todos los casos x_A aumenta al hacerlo t_Q y que sólo se logra desestructurar totalmente la arcilla ($x_A = 100\%$) a 900°C . Con temperaturas inferiores el grado amorfo alcanzado es inferior a 100 manteniéndose la estructura residual estable a dichas temperaturas.

En la tabla 6.4 se relacionan los valores del tiempo mínimo necesario a 900°C para lograr la total desestructuración, así como los x_A alcanzados con esta arcilla para el resto de las temperaturas deducidos de la Figura 6.51.

Por todo ello, se seleccionó una temperatura de calcinación de 900°C y un tiempo de 30 min, condiciones coincidentes con las seleccionadas para el caolín P, lo que permitiría si fuera necesario la calcinación simultanea de ambas materias primas.

6.3.3. FORMACION DEL GEL.

Teniendo en cuenta que en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita Los Trancos, el gel amorfo se forma cuando estas materias primas naturales son atacadas en el medio de cristalización, la temperatura y el tiempo de formación del gel deberán ser suficientes para el completo ataque de las arcillas, sin que la nucleación sea apreciable, evitando así la formación de otra fase zeolítica.

Al igual que en los apartados anteriores, se consideró conveniente

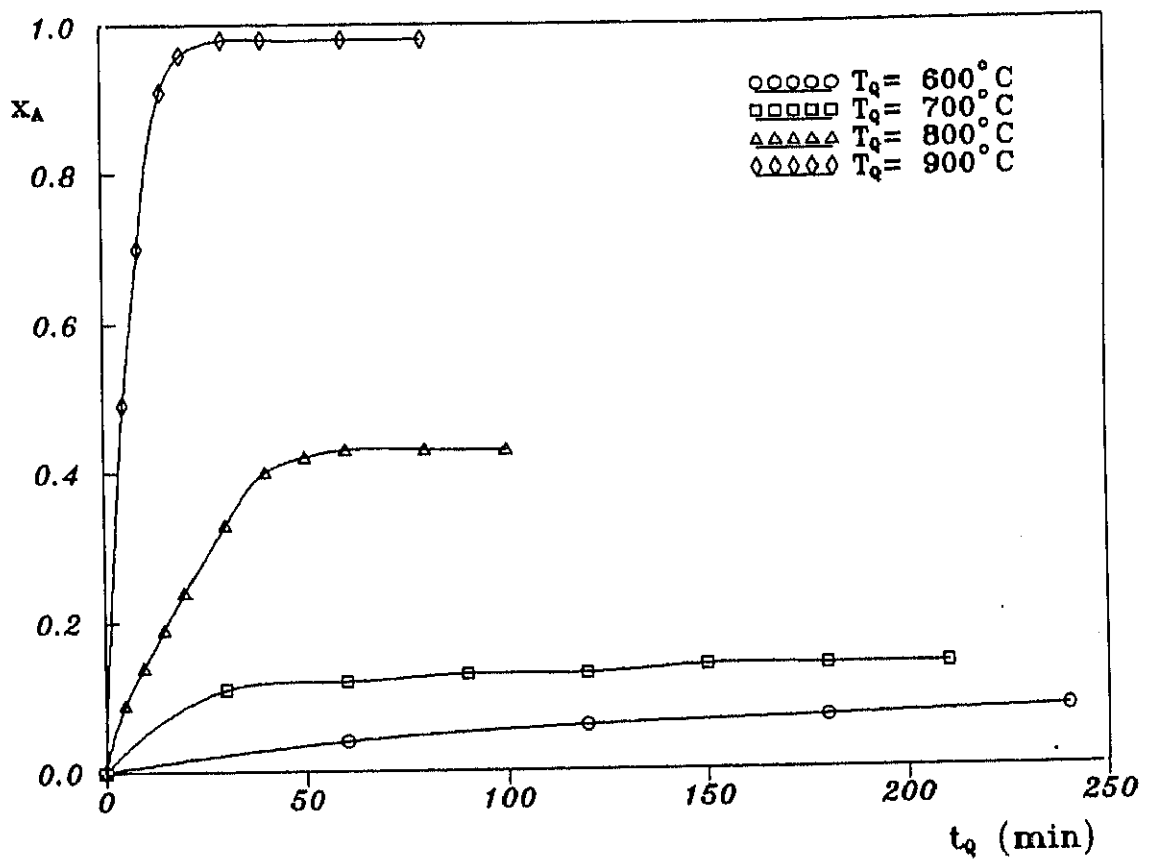


Figura 6.51
Curvas de calcinación de la Bentonita Los Trancos
(Experimento 38.1 a 38.4)

TABLA 6.4
Tiempo y grado amorfo alcanzado para cada temperatura de calcinación.

$T_Q (^\circ \text{C})$	$x_A (\%)$	$t_Q (\text{min})$
900	99	20
800	40	40
700	14	150
600	8	240

realizar la selección de las condiciones más adecuadas para la formación del gel utilizando una relación molar $H_2O/Na_2O = 30$, que favorece la máxima nucleación. Para ello, se realizaron dos series de experimentos comparativos de síntesis de zeolita 13X a partir de geles formados en las condiciones que se indican en la Tabla 5.39.

i) Temperatura, T_D y tiempo, t_D .

Se realizaron experimentos comparativos de síntesis modificando la temperatura y el tiempo de formación del gel, obteniéndose las curvas cinéticas que se representan en las Figuras 6.52 y 6.53 (Experimentos 39.1 a 39.8). La velocidad de agitación se mantuvo constante en todos los experimentos en 500 r.p.m..

En la Figura 6.52 se representan las curvas cinéticas obtenidas a 70°C con tiempos de formación del gel de 4 y 6 horas ya que con 1 y 3 horas sólo se obtiene zeolita 4A. En estos experimentos la adición del caolín se realizó una hora antes de finalizar esta etapa. Se puede observar que el grado de cristalinidad de la zeolita obtenida aumenta con el tiempo de formación del gel, siendo $x_c = 45\%$ el máximo grado de cristalinidad alcanzado a esta temperatura. En todos los experimentos se obtuvieron trazas de zeolita 4A.

Esto parece indicar que con esta temperatura de formación del gel la bentonita es atacada muy lentamente, por lo que son necesarios tiempos excesivamente largos.

En la Figura 6.53 se representan las curvas cinéticas correspondientes a los experimentos realizados con temperaturas de formación del gel superiores (Exp. 39.5 a 39.8). En estos experimentos, para evitar la nucleación de otra zeolita se realizó un ataque de la arcilla a temperaturas de 80 y 90°C para posteriormente bajarla a 70°C y añadir el caolín manteniendo el gel obtenido en agitación durante una hora más. De los resultados obtenidos podemos observar que al aumentar la temperatura inicial a la que es atacada la arcilla aumenta el grado de cristalinidad de la zeolita obtenida, alcanzándose un 64% al someter a la arcilla a una temperatura de 90°C durante 2 horas. También en todos estos experimentos se

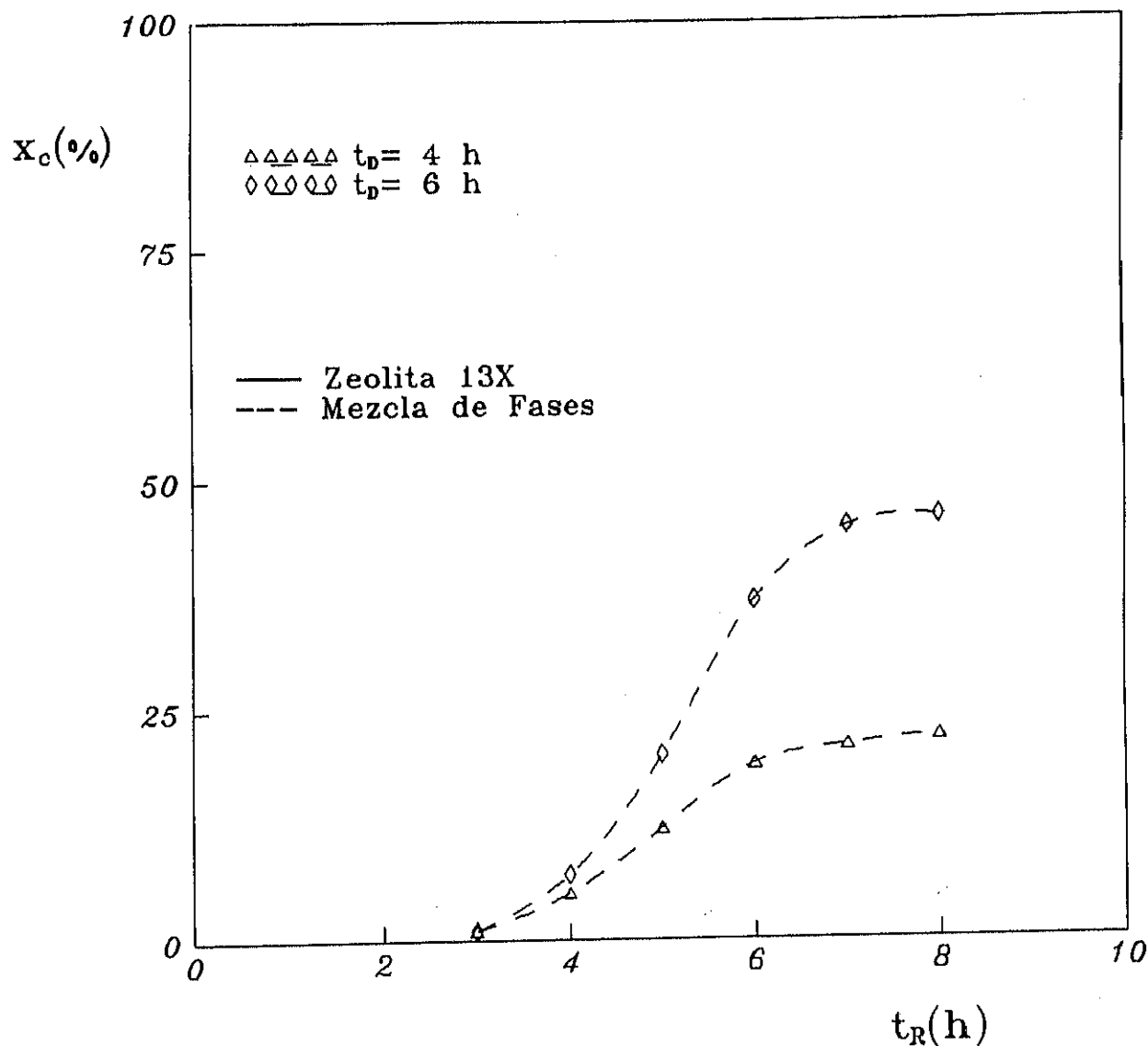


Figura 6.52

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D = 70^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)

Influencia del tiempo de formación del gel

(Experimentos 39.3 y 39.4)

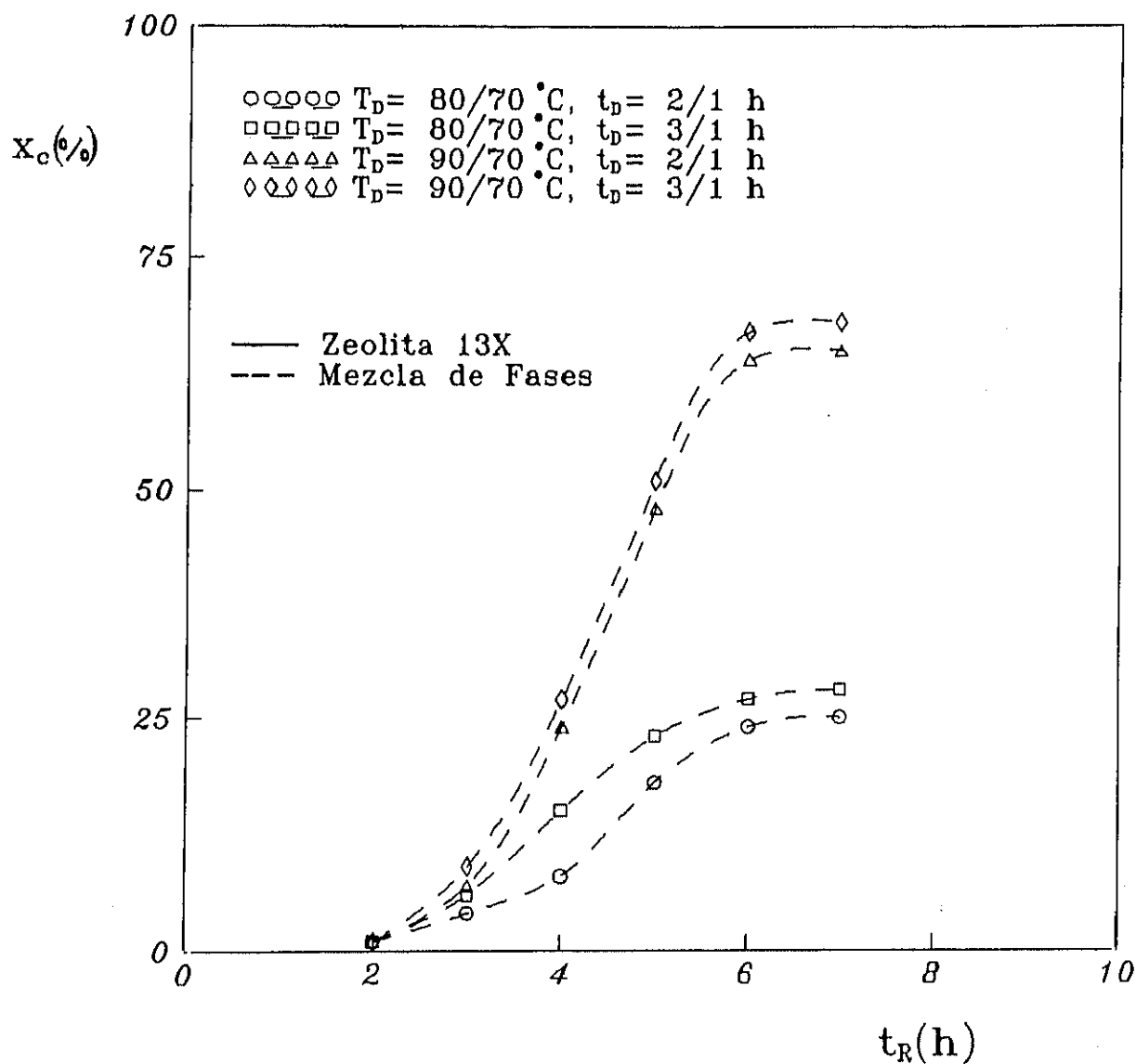


Figura 6.53

Selección de las condiciones de formación del gel ($T_D > 70^\circ\text{C}$, $N_D = 500$ r.p.m.)

Influencia del tiempo de formación del gel

(Experimentos 39.5 a 39.8)

obtuvieron trazas de zeolita 4A.

Por ello, se seleccionaron como óptimas las siguientes condiciones de formación del gel:

$$\text{Bentonita} \xrightarrow[t_D = 2 \text{ h.}]{T_D = 90^\circ\text{C}} \text{Adición del caolín} \xrightarrow[t_D = 1 \text{ h.}]{T_D = 70^\circ\text{C}} \text{GEL}$$

ii) Velocidad de agitación, N_D .

Se realizaron cuatro experimentos comparativos de síntesis en las mismas condiciones, variando la velocidad de agitación y manteniendo constante el tiempo y la temperatura de formación del gel, obteniéndose las curvas cinéticas que se representan en la Figura 6.54 (Experimentos 39.7 y 39.9 a 39.11).

Se puede observar que para valores superiores a 500 r.p.m. se obtienen periodos de nucleación y crecimiento así como grados de cristalinidad similares. Probablemente las diferencias observadas con los experimentos realizados a velocidades de agitación inferiores sean debidas a que con estas últimas la homogeneización del gel es deficiente y el ataque de las materias primas no es tan bueno. Por ello, se seleccionó una velocidad de agitación de 500 r.p.m. que garantiza la homogeneización del gel.

6.3.4. ENVEJECIMIENTO.

Con el fin de evaluar la conveniencia de envejecer el gel, se realizaron síntesis comparativas a partir de geles sometidos a distintos tiempos y temperaturas de envejecimiento, manteniendo constantes las restantes condiciones de síntesis (Tabla 5.40). De los resultados obtenidos se deduce que la nucleación de zeolita 13X como fase mayoritaria sólo se favorece cuando el envejecimiento del gel se realiza a tiempos elevados ($t_E \geq 12 \text{ h.}$).

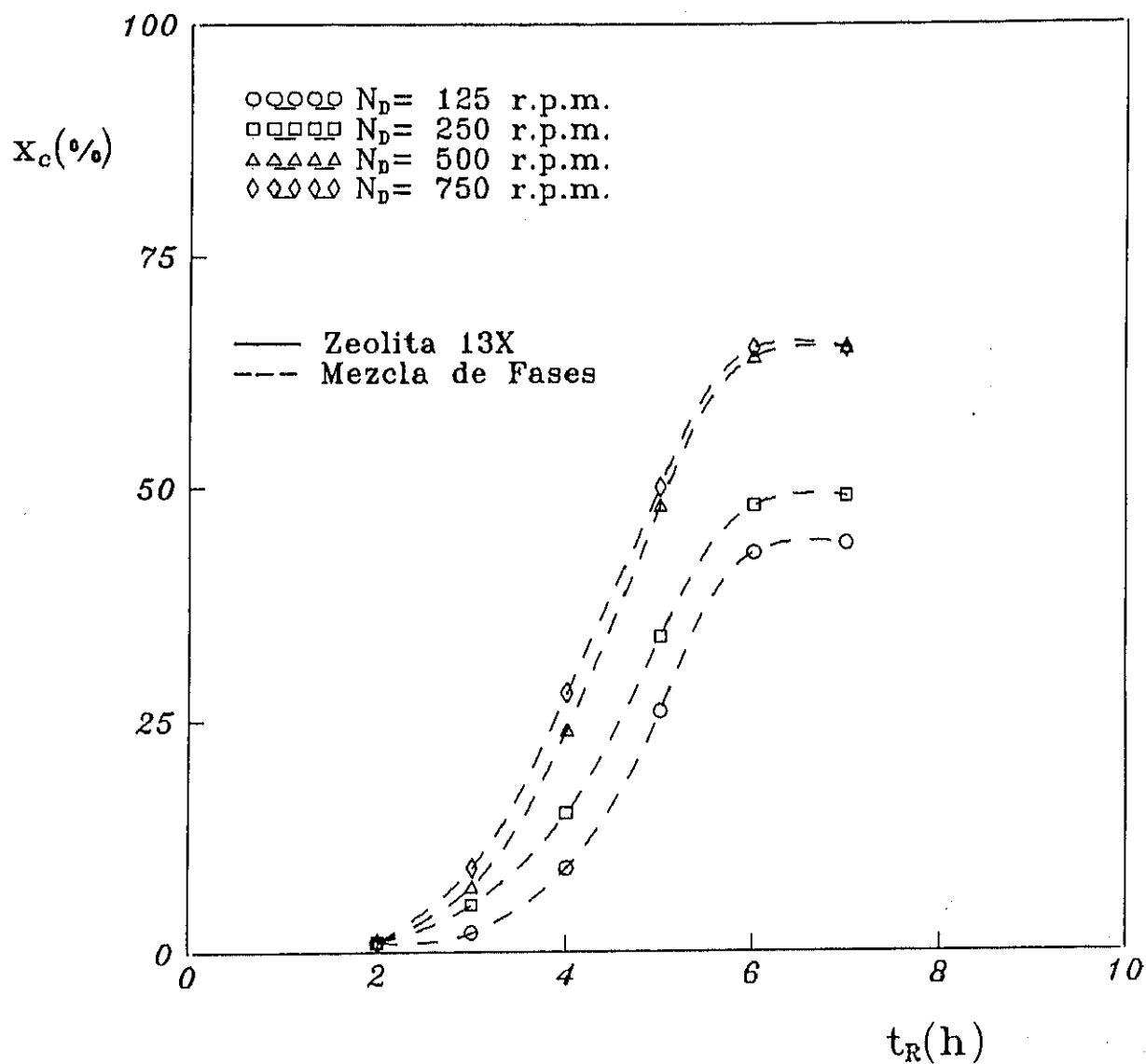


Figura 6.54

Selección de las condiciones de formación del gel.

Influencia de la velocidad de agitación

(Experimentos 39.7 y 39.9 a 39.11)

En la Figura 6.55 se representan las curvas cinéticas obtenidas con geles envejecidos a 20°C y distintos tiempos (Exp. 40.1 a 40.4). Se puede observar que el periodo de nucleación t_n , disminuye al aumentar el de envejecimiento t_e . También puede observarse que en las síntesis realizadas con geles sometidos a periodos de envejecimiento inferiores a 12 horas se obtiene un menor grado de cristalinidad debido a la formación de una mezcla de zeolitas A, X y P.

En la Figura 6.56 se representan las curvas cinéticas obtenidas con geles envejecidos a 30°C y distintos tiempos (Exp. 40.5 a 40.8). Se puede observar que al aumentar la temperatura de envejecimiento disminuye el grado de cristalinidad de la zeolita sintetizada y se favorece la nucleación de zeolita P_c .

Por todo ello, y puesto que como se ha dicho anteriormente, los costes de las instalaciones para la fabricación de la zeolita aumentan considerablemente con t_e se seleccionó una temperatura de 20°C y un tiempo de envejecimiento de 12 horas, tiempo mínimo necesario con el que se obtienen geles que conducen mayoritariamente a zeolita 13X.

6.3.5. CRISTALIZACION.

Para seleccionar las condiciones de cristalización más adecuadas se realizaron experimentos de síntesis con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1), así como con geles de características similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración) cristalizados a baja temperatura, modificando en cada uno de ellos alguna de las variables más significativas anteriormente indicadas.

- i) Optimización de las condiciones de cristalización con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1).

- Siembra.

Con objeto de estudiar la influencia de la siembra sobre el tipo de

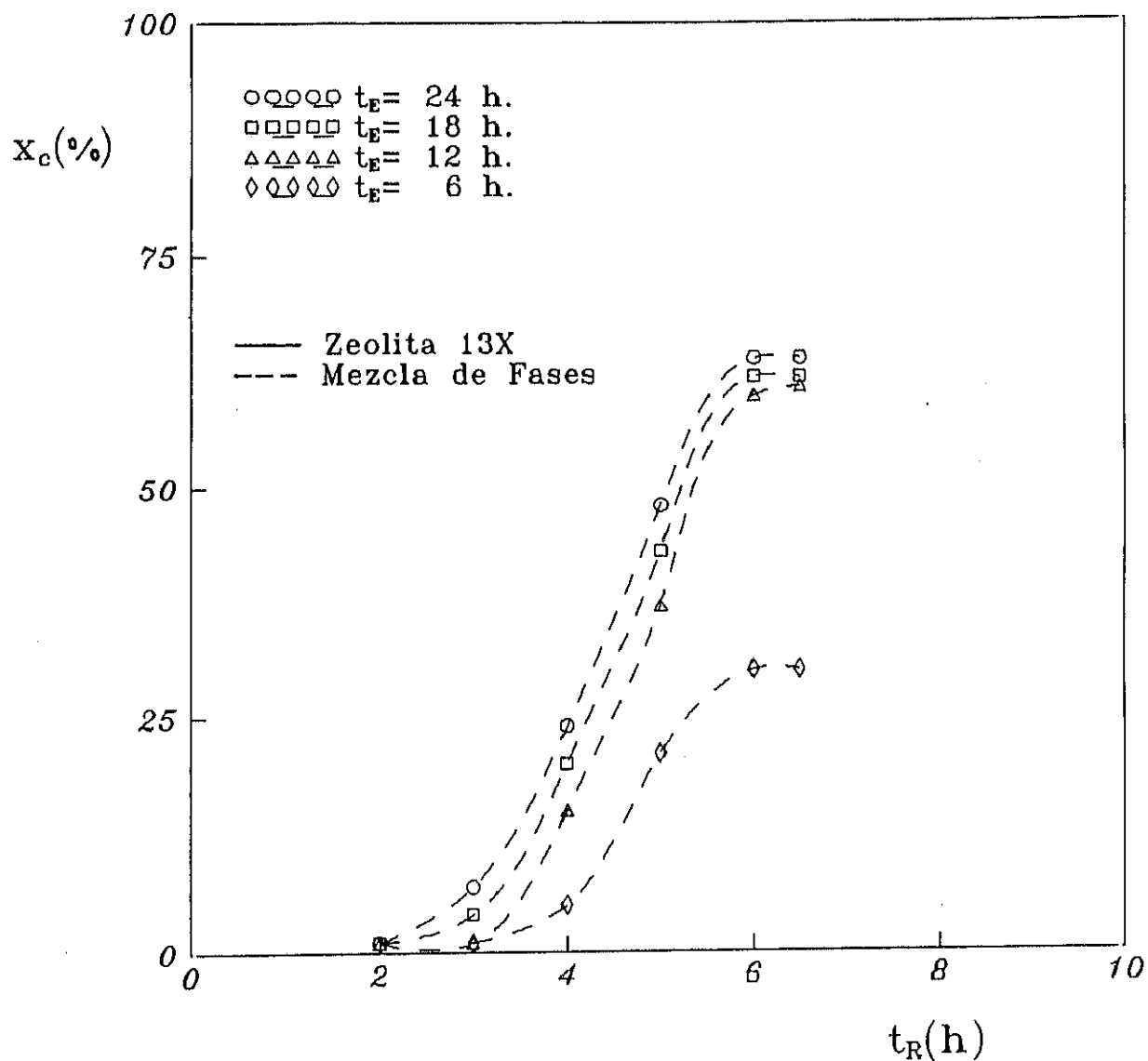


Figura 6.55

Influencia del periodo de envejecimiento ($T_E = 20^\circ\text{C}$).

(Experimento 40.1 a 40.4)

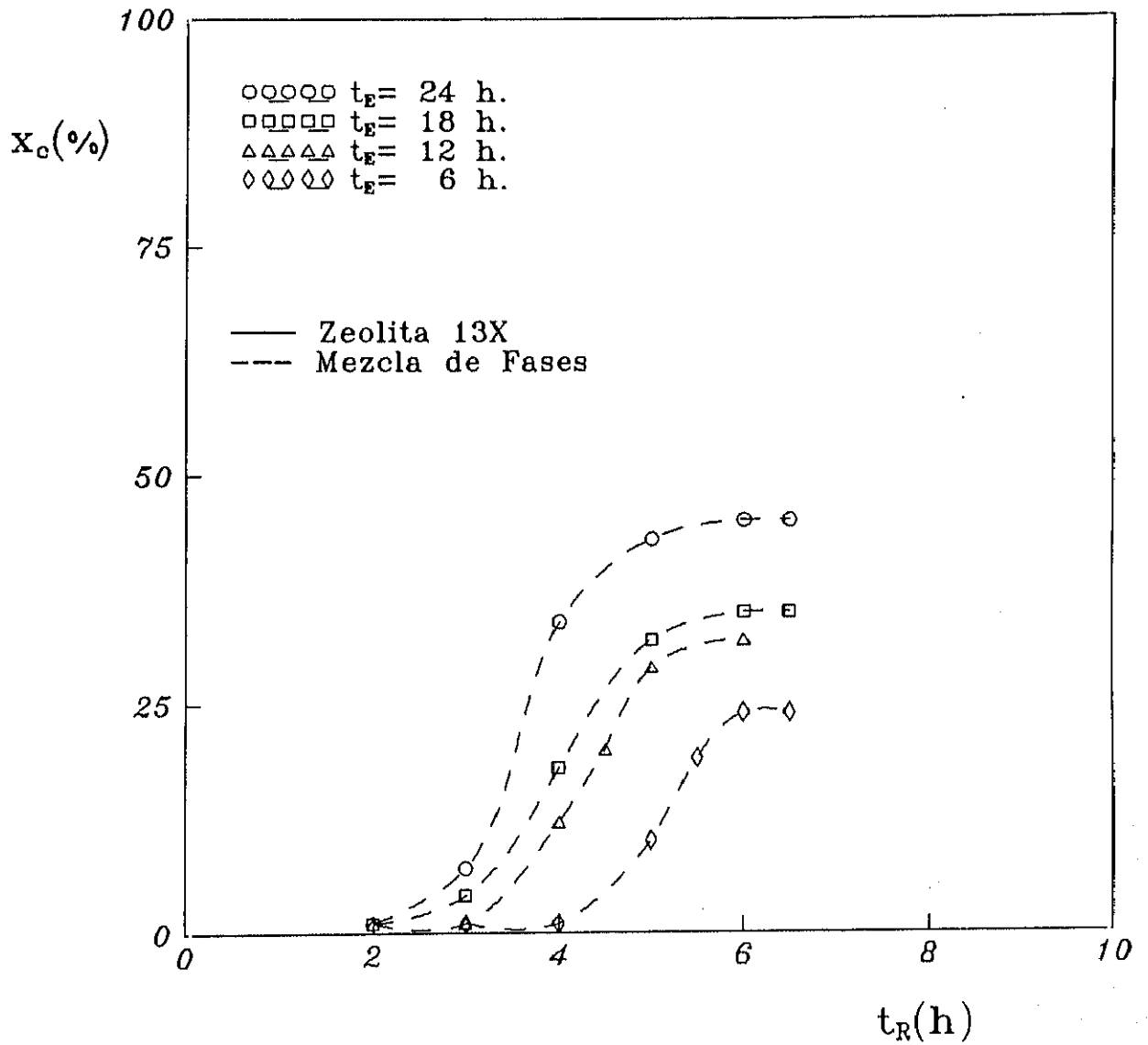


Figura 6.56
Influencia del periodo de envejecimiento ($T_E = 30^\circ\text{C}$).
(Experimento 40.5 a 40.8)

zeolita cristalizada se realizaron dos experimentos comparativos de síntesis con y sin siembra, manteniendo constantes las restantes variables.

En la Figura 6.57 se representan las curvas cinéticas y las de distribución de tamaños de partícula (DTP) de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.41). Se puede observar que con siembra se produce una disminución del periodo de nucleación, obteniéndose una zeolita 13X de mayor cristalinidad como única fase cristalina.

Por otro lado, se puede observar un desplazamiento hacia la derecha de la curva de distribución de tamaños de partícula en la zeolita sintetizada con siembra, aunque el porcentaje de partículas con dp superior a $10\ \mu m$ es solo del 8%.

Por todo ello, se seleccionó la síntesis con un 5% de siembra como el método más adecuado para la obtención de zeolita 13X.

- Temperatura de cristalización, T_R .

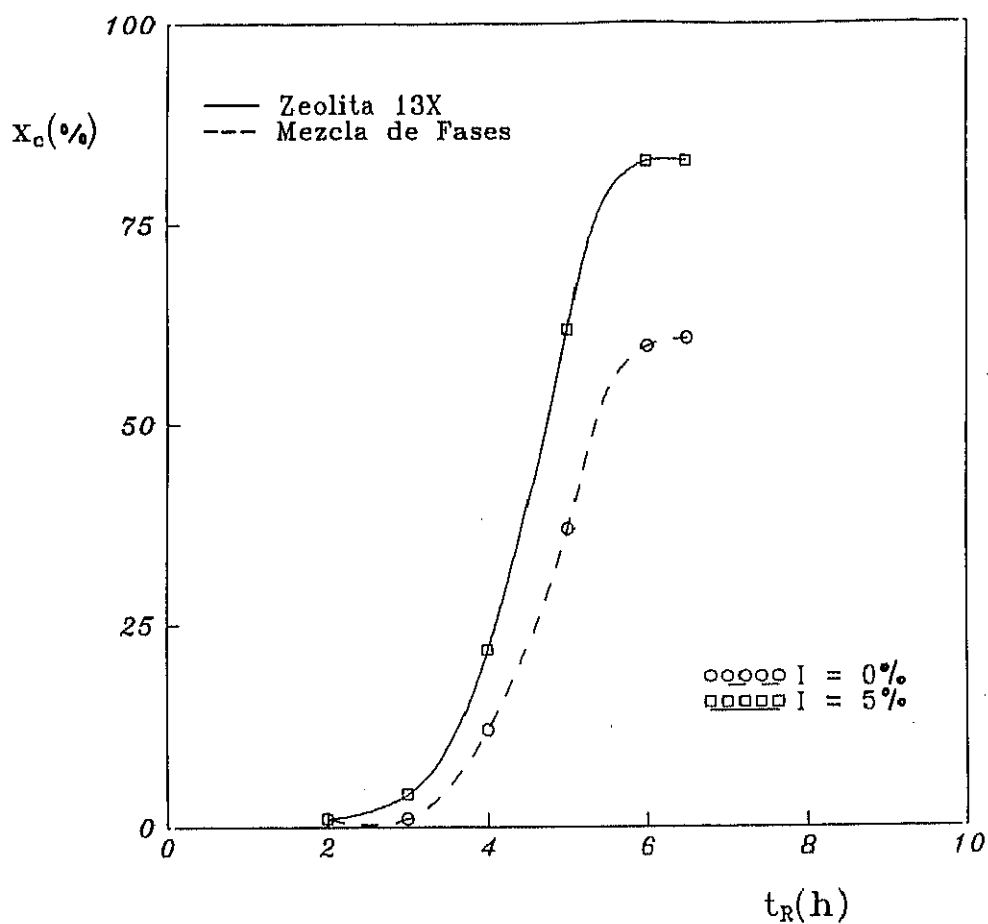
A fin de determinar la temperatura de cristalización más adecuada se realizó una serie de experimentos comparativos de síntesis modificando dicha variable. En la Figura 6.58 se representan las curvas cinéticas y las DTP de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.42).

En la Figura se puede observar que al aumentar la temperatura de cristalización disminuyen los periodos de nucleación y crecimiento y que a una temperatura de $85^\circ C$ se obtiene una mezcla de zeolitas 4A y 13X. Por otra parte, las DTP obtenidas se desplazan a la derecha al aumentar la temperatura de cristalización, aumentando por tanto el tamaño medio de partícula.

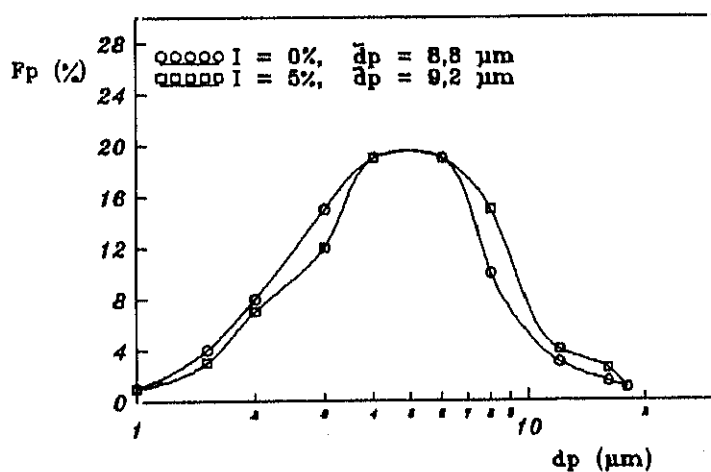
Por todo ello, se seleccionó para este gel $80^\circ C$ como temperatura de cristalización más adecuada.

- Velocidad de agitación, N_R .

A fin de determinar la velocidad mínima de agitación, se realizaron experimentos comparativos de síntesis en los que se varió esta, manteniendo



a) Curva cinética



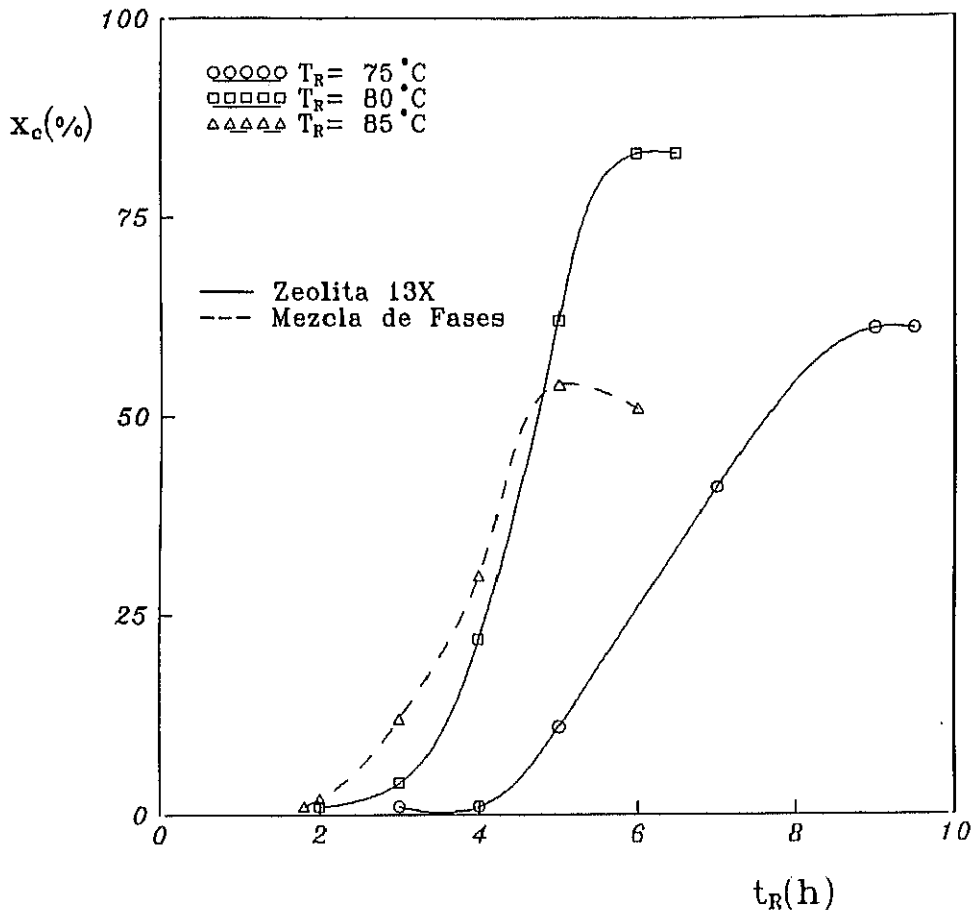
b) DTP

Figura 6.57

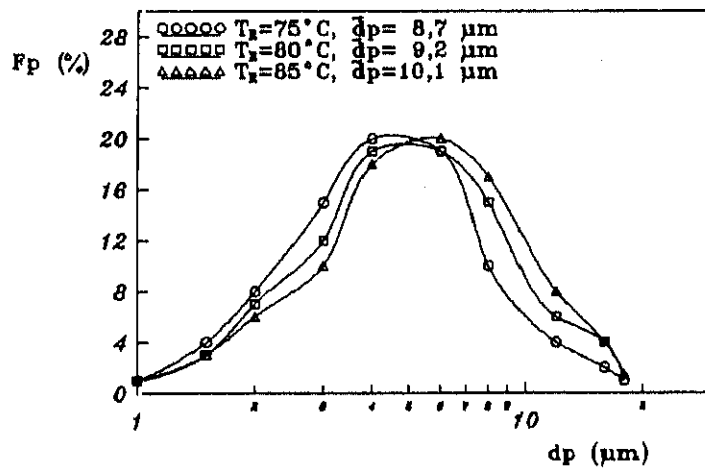
Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la siembra

(Experimentos 41.1 a 41.2)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.58

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):
Influencia de la temperatura de cristalización
(Experimentos 42.1 a 42.3)

constantes las restantes variables en los valores seleccionados para el GEL 1 en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico.

En la Figura 6.59 se representan las curvas cinéticas y las de distribución de tamaños de partícula (DTP) de las zeolitas obtenidas (Tabla 5.43).

Al igual que en los apartados anteriores la velocidad de agitación mínima necesaria para mantener la homogeneización del medio es de 250 r.p.m., observándose que a elevadas velocidades (750 r.p.m.) aparecen trazas de zeolita P_c . Por otro lado, como se puede observar en la Figura 6.59, esta variable prácticamente no afecta a la DTP por lo que se seleccionó 250 r.p.m. como el valor más adecuado para ella.

- Composición del gel.

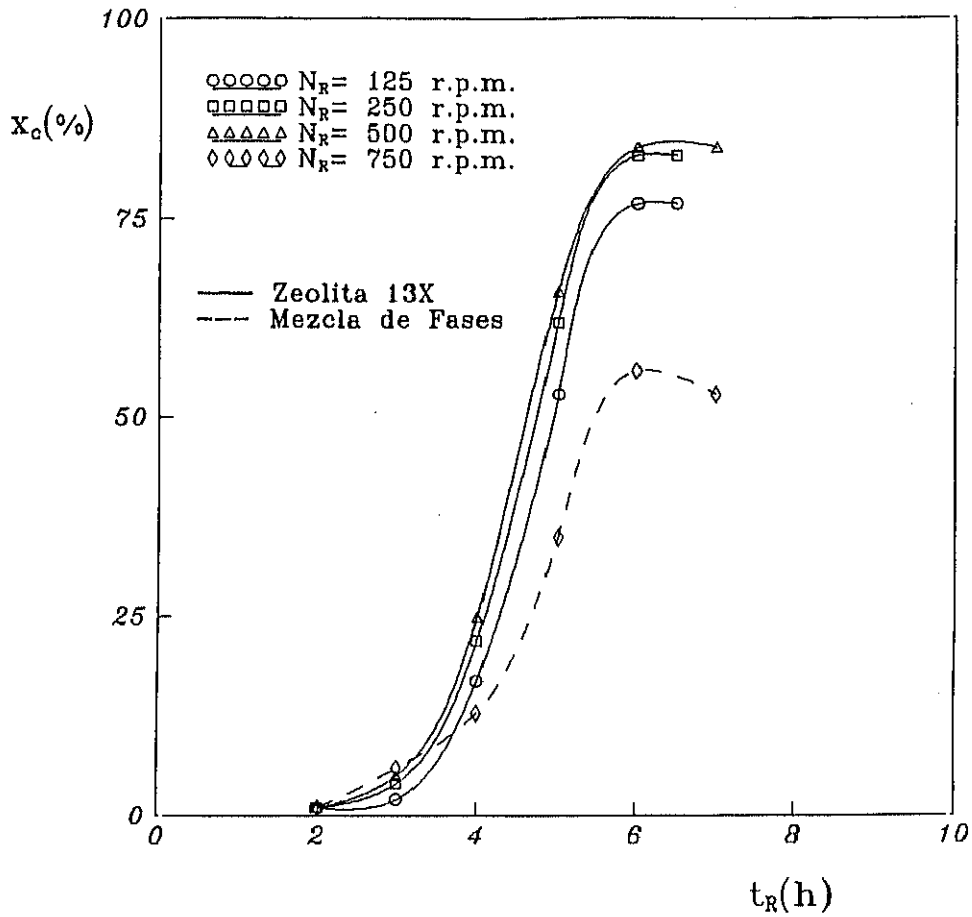
Con el fin de optimizar la composición del gel se realizó una serie de experimentos de síntesis, modificando ligeramente las relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 , Na_2O/SiO_2 y H_2O/Na_2O y manteniendo constantes las restantes variables de la síntesis.

En la Figura 6.60 (Tabla 5.44) se muestran las curvas cinéticas y las distribuciones de tamaños de partícula obtenidas, pudiéndose observar que tanto al disminuir la relación SiO_2/Al_2O_3 como al aumentar la Na_2O/SiO_2 se obtienen mezclas de zeolitas 4A y 13X, no afectando prácticamente estas variables a la DTP.

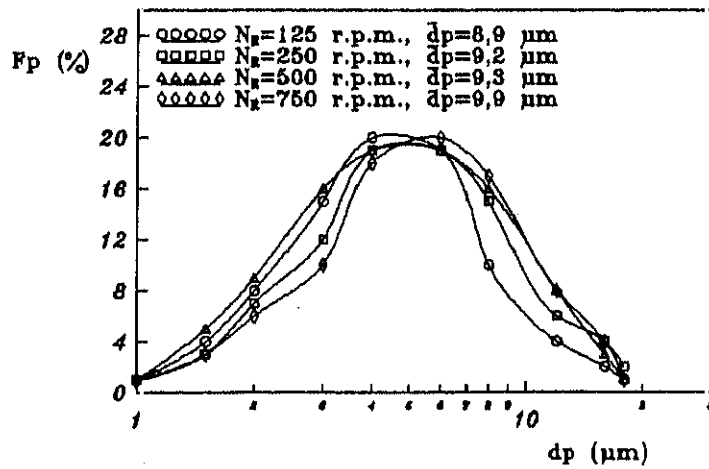
Por otra parte, las zeolitas obtenidas al modificar la relación H_2O/Na_2O prácticamente cumplen las especificaciones de distribución de tamaño de partícula, teniendo la zeolita obtenida con una relación $H_2O/Na_2O = 34$ la mejor capacidad de cambio por lo que se seleccionó este valor.

Por todo ello, se seleccionó como más adecuada la siguiente composición del gel:

$$\begin{aligned} SiO_2/Al_2O_3 &= 2,9 \\ Na_2O/SiO_2 &= 1,0 \\ H_2O/Na_2O &= 34 \end{aligned}$$



a) Curva cinética



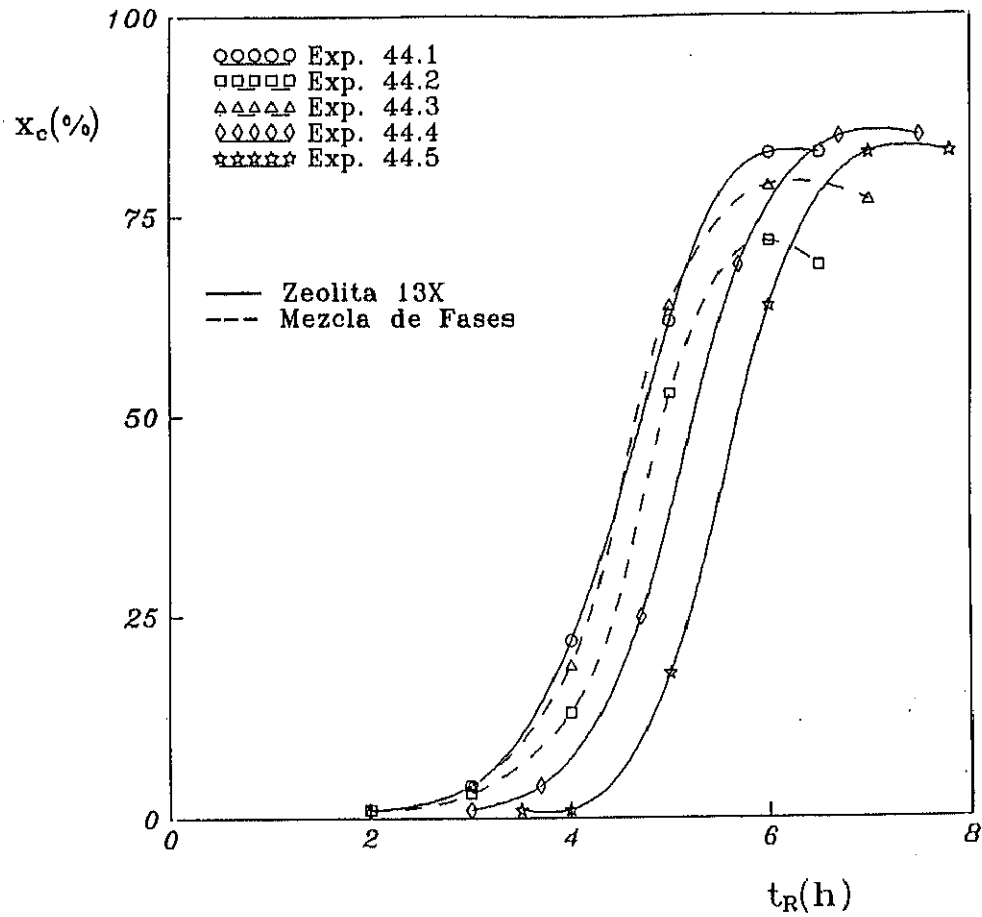
b) DTP

Figura 6.59

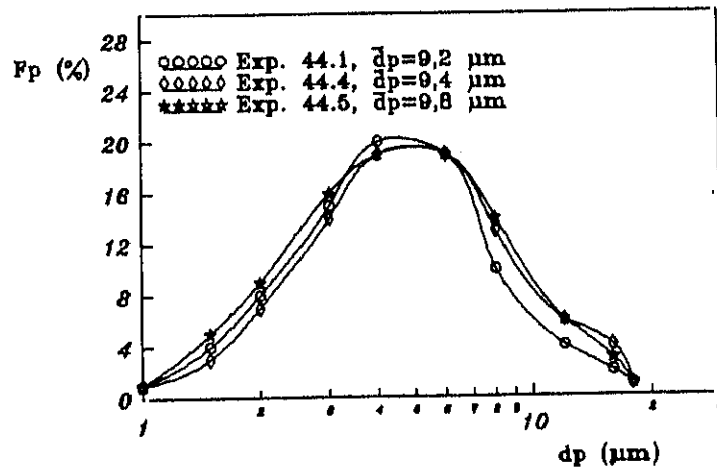
Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la velocidad de agitación

(Experimentos 43.1 a 43.4)



a) Curva cinética



b) DTP

Figura 6.60

Optimación de las condiciones de cristalización (GEL 1):

Influencia de la composición del gel

(Experimentos 44.1 a 44.5)

- Influencia de la adición de potasio

Puesto que desde el punto de vista de la utilización de la zeolita 13X en la formulación de detergentes, esta debe poseer la mayor capacidad de cambio posible y teniendo en cuenta la influencia, puesta de manifiesto en la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín P y silicato sódico, de la adición de potasio sobre la relación Si/Al de la zeolita sintetizada y por tanto sobre su capacidad de intercambio, se decidió realizar una serie de experimentos modificando la relación $K_2O/(Na_2O + K_2O)$.

Los resultados obtenidos (Tabla 5.45) indican que en todos los experimentos realizados la única fase cristalina formada fué zeolita P_c , lo que indica que la estructura del gel obtenido con Caolín P y Bentonita Los Trancos es diferente a la de los geles obtenidos con este caolín y silicato sódico o sílice precipitada y favorece la nucleación de zeolita P en su forma cúbica. Por tanto no se consideró oportuna la adición de potasio en este tipo de geles.

ii) Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura con geles similares al GEL 2 (alta reactividad y baja concentración).

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los apartados anteriores, se consideró interesante realizar un estudio con geles de características similares al GEL 2, disminuyendo la reactividad, la temperatura de cristalización y aumentando la dilución, lo cual permitiría reducir la relación SiO_2/Al_2O_3 del gel sin la aparición como impureza de la zeolita 4A.

Como la síntesis se lleva a cabo a bajas temperaturas las etapas de formación del gel y de cristalización se solapan, simplificandose bastante el proceso, ya que éste se realiza en una sola etapa de síntesis, formando un gel el cual se somete a baja temperatura hasta su cristalización. En esta situación, y para favorecer la velocidad de nucleación de la zeolita 13X también se consideró interesante estudiar el efecto de la siembra.

- Siembra.

Para estudiar el efecto de la siembra de cristales de zeolita 13X, se realizaron tres experimentos comparativos de síntesis manteniendo constante la temperatura de cristalización, la velocidad de agitación, la composición del gel en los valores fijados en el apartado 6.1 y variando el porcentaje de siembra.

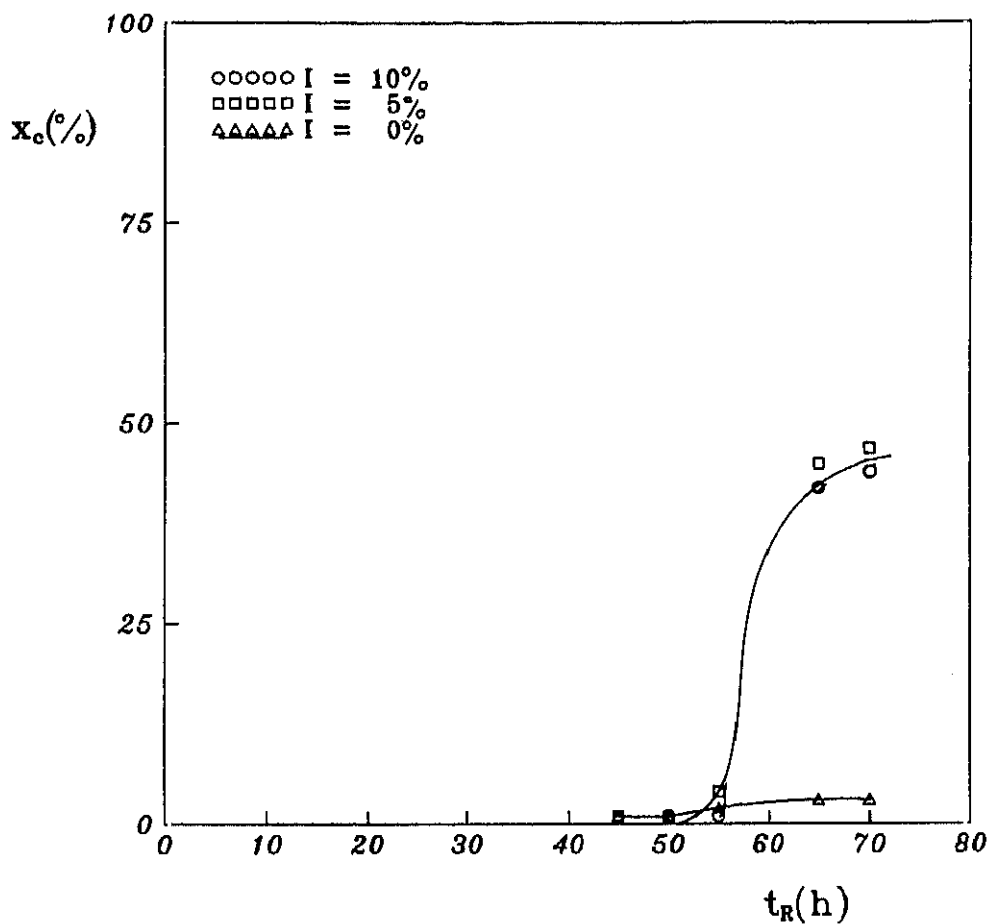
Las curvas cinéticas y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.61 (Tabla 5.46). Puede observarse que con la adición de siembra se favorece notablemente la nucleación de zeolita 13X, y que las curvas cinéticas obtenidas con 5% y 10% de siembra son totalmente coincidentes. Por otro lado las propiedades de las zeolitas sintetizadas son también coincidentes, obteniéndose zeolitas con relaciones Si/Al inferiores a las del GEL 1 (1,14) siendo su capacidad de cambio $1,6 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{g}$. zeolita seca, debido a su bajo grado de cristalinidad. Los grados de blancura y la distribución de tamaños de partícula (DTP) son también similares.

Por todo ello, se seleccionó el valor de 5% como el más adecuado para esta variable.

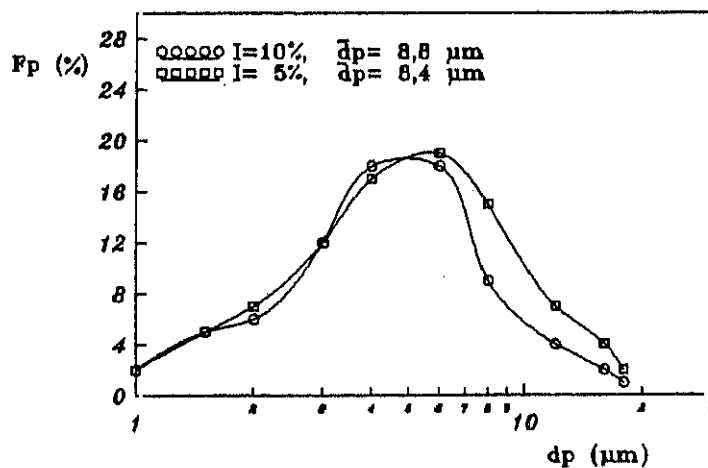
- Temperatura de cristalización.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios realizados en el apartado 6.1 y 6.2 a bajas temperaturas de cristalización, en los que se obtenían tiempos de cristalización excesivamente largos, y con el fin de favorecer la formación de un elevado número de núcleos cristalinos, se mantuvo el gel a 60°C y posteriormente se elevó esta temperatura a 80°C (temperatura seleccionada en el GEL 1 por encima de la cual podrían cristalizar otras fases), con el fin de acelerar el crecimiento de dichos núcleos.

Para ello se realizaron 3 experimentos cinéticos de síntesis modificando los tiempos a los cuales se mantenía el gel a 60°C (Tabla 5.47). El aumento de temperatura de 60 a 80°C se realizó gradualmente ya que el reactor se mantuvo en el mismo baño durante toda la síntesis.



a) Curvas cinéticas



b) DTP

Figura 6.61

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
Influencia de la siembra
(Experimentos 46.1 a 46.3)

En las curvas cinéticas obtenidas (Figura 6.62) se puede observar que al disminuir el tiempo de cristalización a 60°C, los periodos de nucleación y crecimiento aumentan, y que después de mantener el gel 12 horas a 60°C, y 5 horas a 80°C solo se obtiene una zeolita 13X de un 59% de cristalinidad, una relación Si/Al de 1,14, una capacidad de cambio de 1,6 mmol de Ca^{2+} y 0,5 mmol de Mg^{2+} por gramo de zeolita seca y un grado de blancura de 93% (Tabla 5.47).

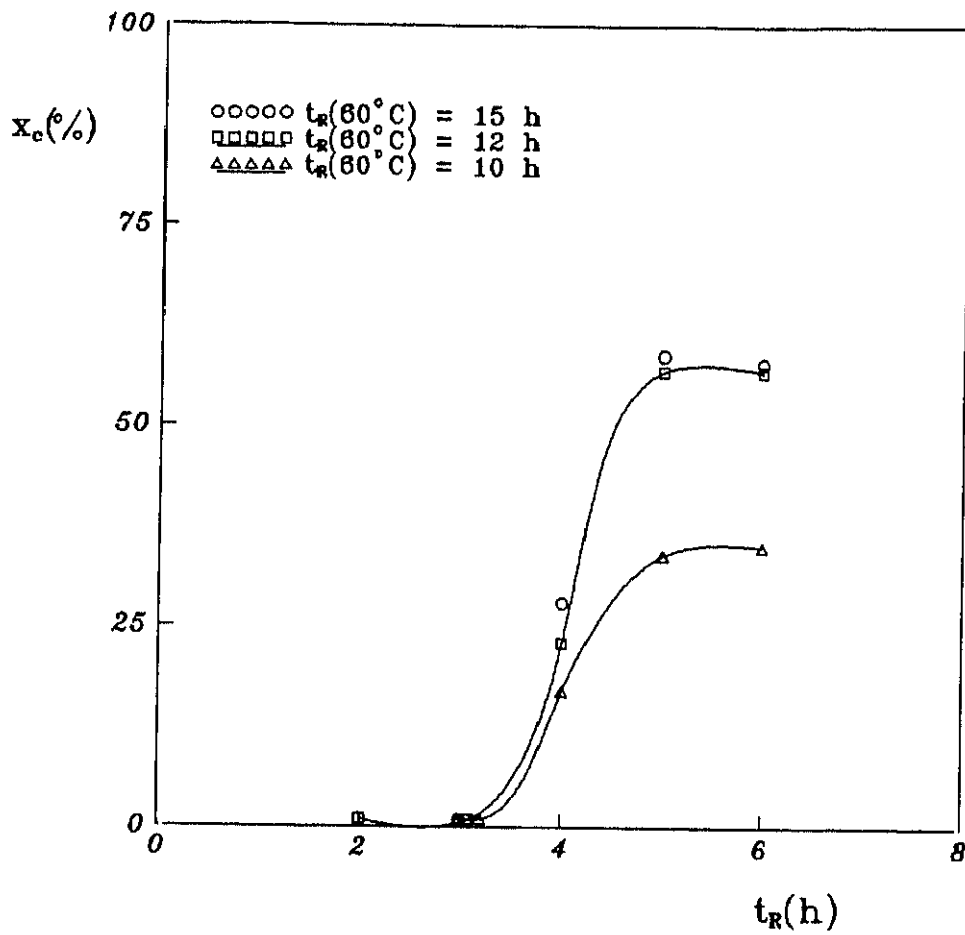
Por otra parte en la Figura 6.62 se muestran las DTP obtenidas en estos experimentos. Se puede observar que son distribuciones muy parecidas, presentando un máximo sobre 8,7 μm y un porcentaje de partículas con tamaño superior a 10 μm (4%) muy bajo, lo que determina que el tamaño medio de partícula sea de 8,9 μm .

Como se puede observar la relación Si/Al, la distribución de tamaños de partícula y el grado de blancura de la zeolita sintetizada presentan valores aceptables, sin embargo el bajo grado de cristalinidad alcanzado implica que las capacidades de cambio de iones Calcio y Magnesio es muy baja, por lo que esta zeolita no cumple las especificaciones para su uso en la formulación de detergentes. Probablemente esta baja cristalinidad puede ser debida a que la estructura del gel obtenido con esta arcilla necesite una mayor temperatura para favorecer la nucleación y el crecimiento de los cristales.

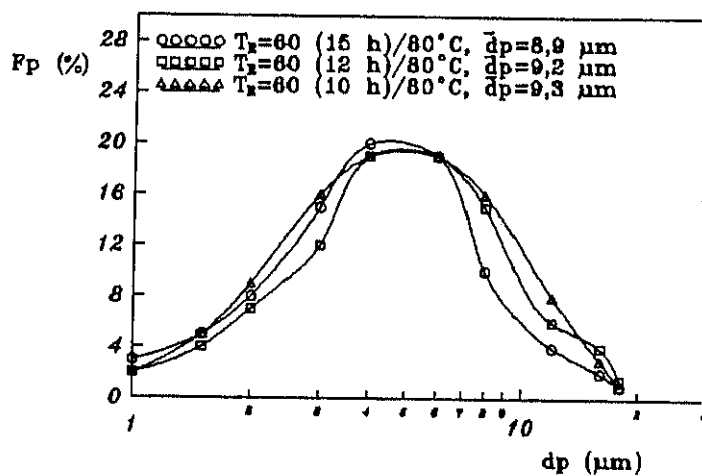
iii) Estudio comparativo.

En los apartados anteriores se han estudiado las condiciones de cristalización de la zeolita 13X a partir de distintos tipos de geles, utilizando como materias primas Caolín P y Bentonita Los Trancos. En la Tabla 6.5 se resumen la composición del gel y las condiciones de cristalización seleccionadas, así como los tiempos totales de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas en cada uno de los procedimientos de síntesis estudiados.

Se puede observar que la zeolita cristalizada a baja temperatura a partir de geles similares al GEL 2 presentan grados de cristalinidad muy bajos, por lo que sus capacidades de cambio son mucho menores que las



a) Curvas cinéticas



b) DTP

Figura 6.62

Optimación de las condiciones de cristalización a baja temperatura
Influencia de la temperatura de cristalización
(Experimentos 47.1 a 47.3)

TABLA 6.5

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas en los distintos procedimientos de cristalización con Bentonita Los Trancos.

CONDICIONES SELECCIONADAS	GEL 1 GEL 2 (BAJA TEMPERATURA)	
<i>Composición del gel:</i>		
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,9	2,7
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	1,1	1,5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	34	70
$\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	0	0
N_R (r.p.m.)	250	250
I (%)	5	5
T_R (°C)	80	60/80
t_R (60°C) (h)	--	12
t_R (total) (h)	6,5	17
t total síntesis (h)	21,5	17
PROPIEDADES DE LA ZEOLITA 13X		
x_c (%)	85	59
Si/Al	1,15	1,14
\bar{d}_p (μm)	9,4	8,9
$C_I(\text{Ca})$ (mmol Ca^{2+} /g zeolita)	2,1	1,6
$C_I(\text{Mg})$ (mmol Mg^{2+} /g zeolita)	1,0	0,5
L (%)	93	93

obtenidas con el GEL 1, por tanto aunque el resto de las propiedades son muy aceptables, no se consideró adecuada esta vía de síntesis de zeolita 13X cuando se parte de caolín P y Bentonita Los Trancos.

Por otro lado, la zeolita 13X sintetizada con el GEL 1 posee unos grados de cristalinidad y blancura de 85 y 93% respectivamente, unas capacidades de cambio de 2,1 y 1,0 mmol Ca^{2+} y Mg^{2+} /g. zeolita seca y un tamaño medio de partícula de 9,4 μm , por lo que podría ser utilizada en la formulación de detergentes.

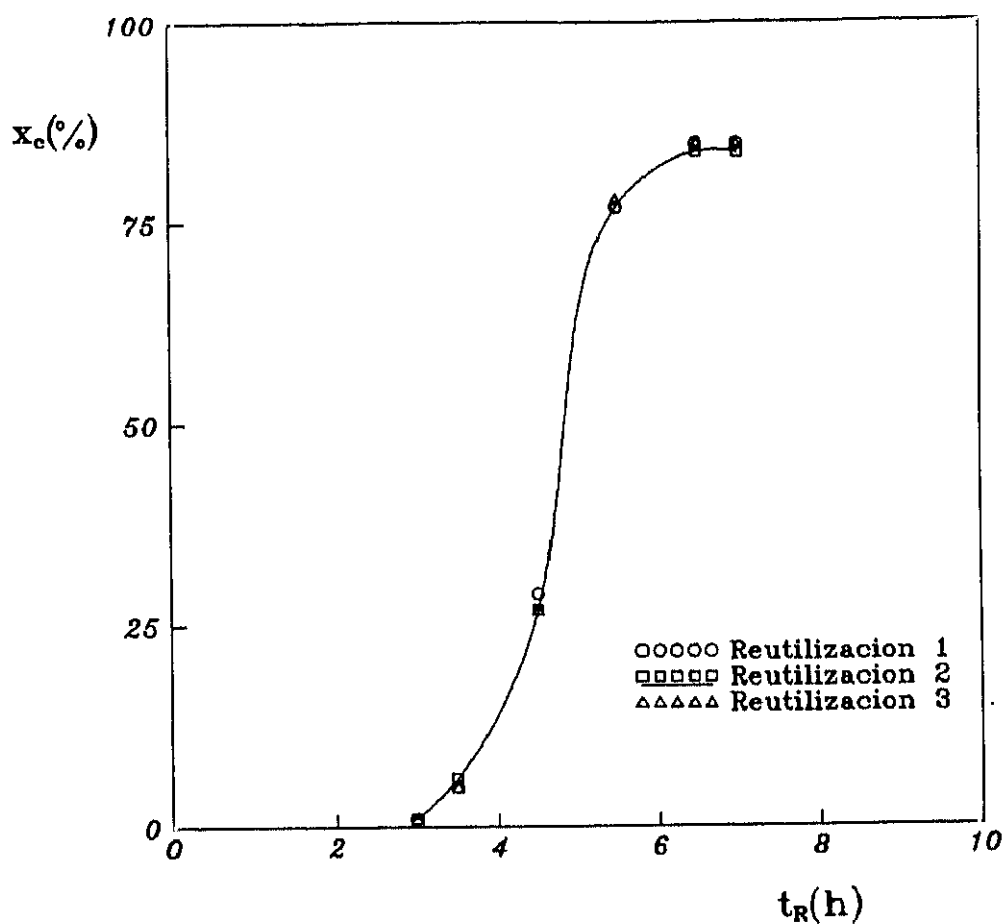
6.3.6. REUTILIZACION DE LAS AGUAS MADRES.

Como se ha indicado anteriormente para que el precio final de la zeolita sea competitivo frente al del resto de ablandadores, es indispensable la reutilización de aguas madres, dado el exceso de NaOH con el que se trabaja, y su coste. A fin de comprobar la viabilidad de esta reutilización, se realizaron tres síntesis, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1, utilizando en cada una de ellas las aguas madres recuperadas en la anterior (Tabla 5.48).

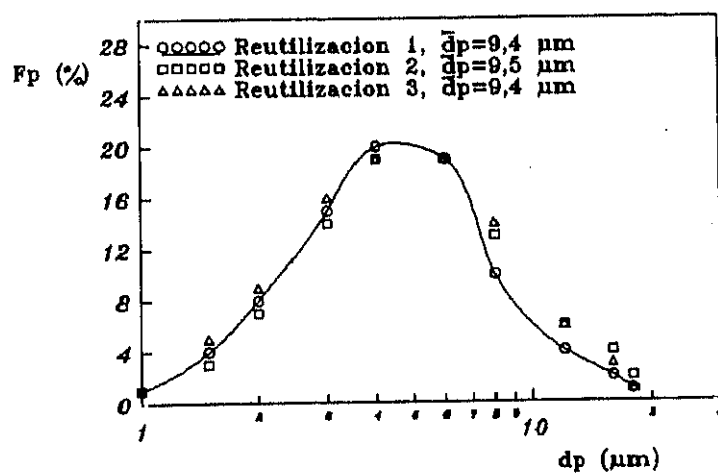
Los datos cinéticos y de DTP de las zeolitas obtenidas se representan en la Figura 6.63, observándose en ambos casos que éstos se ajustan a curvas cinética y de DTP únicas, siendo totalmente similares las propiedades de las zeolitas obtenidas.

En la tabla 5.48 se comparan las concentraciones de Fe^{3+} en las aguas madres de cada una de las reacciones con la máxima concentración de estos iones suponiendo que todo el Fe_2O_3 del caolín utilizado pasase a la disolución. Se observa que la concentración de iones Fe^{3+} permanece prácticamente constante en la disolución y es muy inferior al máximo correspondiente. Esto indica que casi todo el Fe_2O_3 del caolín se incorpora a la zeolita, quedando una pequeña cantidad en las aguas madres, la cual no afecta a la blancura de la zeolita obtenida.

Por ello, y teniendo en cuenta que las propiedades de la zeolita y la velocidad de la síntesis permanecen constantes, podemos afirmar que en este



a) Curvas cinéticas



b) DTP

Figura 6.63
Reutilización de aguas madres
(Experimentos 48.1 a 48.3)

caso también es viable la reutilización de aguas madres.

6.3.7. EXTRAPOLACION A PLANTA PILOTO.

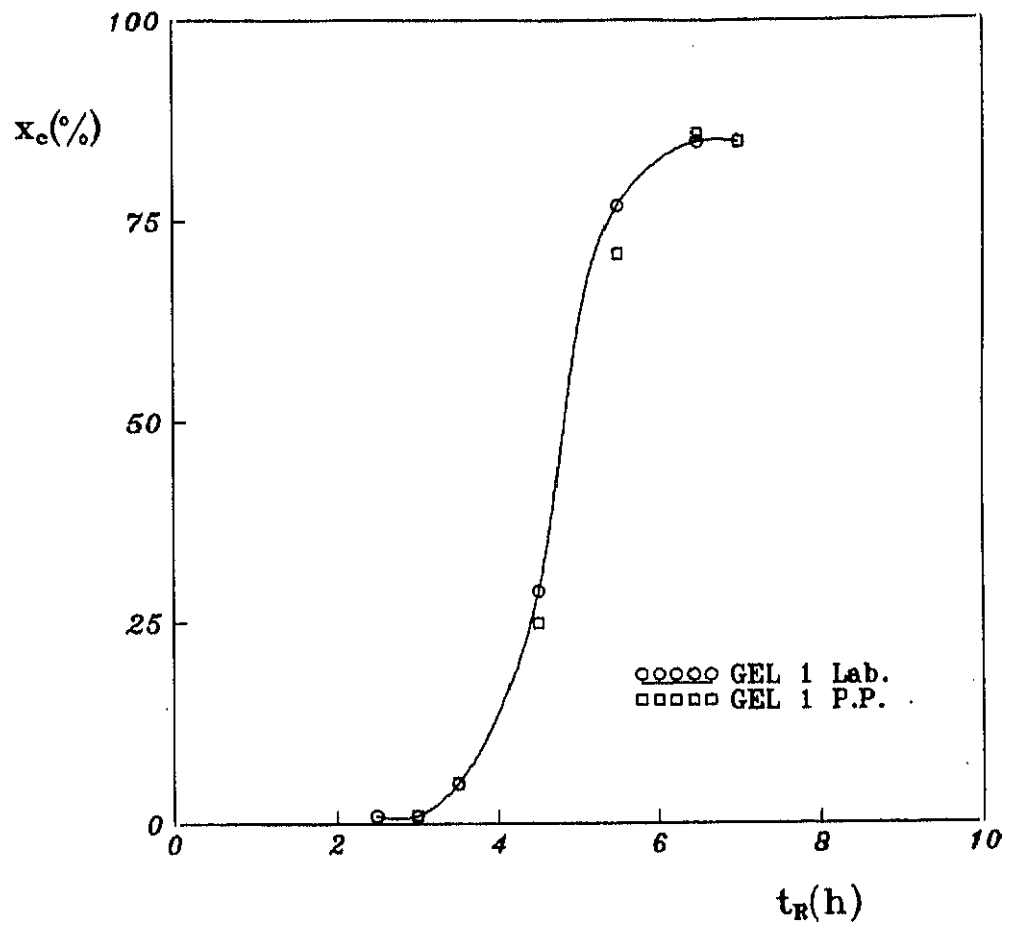
Para comprobar que el cambio de escala tampoco plantea ningún problema en la fabricación de zeolita 13X a partir de caolín P y Bentonita, se realizaron dos reacciones de síntesis en la instalación de planta piloto utilizando como criterio de extrapolación la constancia de la relación potencia consumida en la agitación/volumen de reacción, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1 (Tabla 5.49). En esta instalación de 50 l. de capacidad, en las condiciones óptimas seleccionadas para el GEL 1 se obtiene una producción de 4,2 Kg de zeolita 13X por carga, con un tiempo total del proceso de 17 horas.

En la Figura 6.64 se comparan los datos cinéticos y de DTP de las zeolitas obtenidas en planta piloto, con los obtenidos en las mismas condiciones de laboratorio, pudiéndose observar la concordancia existente entre los resultados obtenidos. Esto unido a que las propiedades de las zeolitas obtenidas en ambas instalaciones son muy similares, pone de manifiesto que el criterio de extrapolación utilizado es válido, al menos en el cambio de escala llevado a cabo.

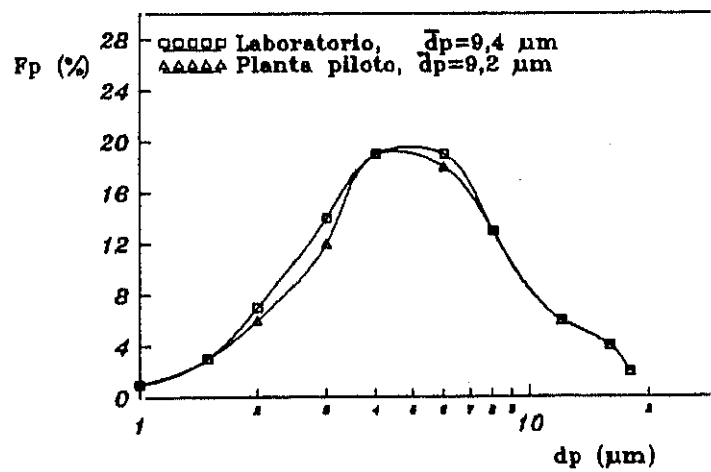
6.4. ESTUDIO COMPARATIVO: SELECCION DE LA FUENTE ADICIONAL DE SILICE.

En los apartados anteriores se han optimizado las distintas variables que afectan a cada una de las etapas de síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P y distintas fuentes adicionales de sílice (silicato sódico, sílice precipitada y arcillas de elevada relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

En el apartado 6.1 en el que se estudió la síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P y silicato sódico, se seleccionaron dos procedimientos de síntesis para continuar el estudio con las otras fuentes adicionales de sílice. Uno de ellos, el realizado con geles tipo GEL 1, se llevó a cabo en 3 etapas (Formación del gel, Envejecimiento y Cristalización), mientras que



a) Curvas cinéticas



b) DTP

Figura 6.64
Extrapolación a planta piloto
(Experimento 49.1)

el otro realizado con geles similares al GEL 2 cristalizados a baja temperatura se llevó a cabo en una sola etapa.

En la tabla 6.6 se muestran las condiciones de operación seleccionadas y las propiedades de las zeolitas obtenidas con las distintas fuentes adicionales de sílice al utilizar geles del tipo GEL 1 (baja reactividad y alta concentración).

Se puede observar que de acuerdo con las condiciones óptimas seleccionadas para cada variable el tiempo total de la síntesis oscila entre 20,5 horas para el silicato sódico y 24 para la sílice precipitada, obteniéndose para esta última la mayor producción, debido a la menor relación $H_2O/(Na_2O + K_2O)$ seleccionada.

En cuanto a las propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas, podemos observar que a pesar de que las zeolitas obtenidas con silicato sódico y sílice precipitada poseen igual relación Si/Al, la capacidad de cambio es ligeramente superior cuando se utiliza silicato sódico. Esto podría deberse a una distinta ocupación de las posiciones catiónicas. La zeolita sintetizada con Bentonita Los Trancos tiene una relación Si/Al mayor que las anteriores, lo cual unido a su menor grado de cristalinidad hace que su capacidad de intercambio iónico sea marcadamente inferior.

Por otra parte, las distribuciones de tamaños de partícula obtenidas, indican que la zeolita sintetizada con Caolín P y Bentonita Los Trancos es la que presenta menor porcentaje de partículas con tamaño inferior a 10 μm y menor tamaño medio (aproximadamente 9 μm). La peor distribución es la obtenida con la sílice precipitada donde el valor medio es de 11,1 μm y el porcentaje de partículas con tamaño mayor a 10 μm es del 14%. Por otro lado, las tres zeolitas cumplen la especificación exigida en cuanto a blancura.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se consideró que la fuente adicional de sílice más adecuada para la síntesis de zeolita 13X según el proceso llevado a cabo con el GEL 1 es el silicato sódico. En la figura 6.65 se muestra una microfotografía de la zeolita 13X sintetizada en las condiciones óptimas seleccionadas para geles tipo GEL 1 formados con Caolín P y silicato sódico.

TABLA 6.6

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas a partir de geles tipo GEL 1 y distintas fuentes adicionales de sílice.

CONDICIONES SELECCIONADAS	FUENTE ADICIONAL DE SILICE		
	SILICATO SODICO	SILICE PRECIPITADA	BENTONITA LOS TRANCOS
<i>Formación del gel:</i>			
T_D (°C)	70	70	90/70
N_D (r.p.m.)	500	500	500
t_D (h)	1	1	2/1
<i>Envejecimiento:</i>			
T_E (°C)	20	20	20
t_E (h)	12	18	12
<i>Cristalización:</i>			
T_R (°C)	80	80	80
t_R (h)	7,5	6	6,5
N_R (r.p.m.)	250	250	250
I (%)	0	0	5
<i>Composición del gel:</i>			
SiO_2/Al_2O_3	2,9	2,9	2,9
$(Na_2O + K_2O)/SiO_2$	1,0	1,1	1
$H_2O/(Na_2O + K_2O)$	32	30	34
$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	0,1	0,1	0
<i>Tiempo total de síntesis (h):</i>	20,5	24	21,5
<i>Zeolita 13X obtenida</i>			
<i>(Kg/operación de 50 l.):</i>	4,8	5,1	4,2

TABLA 6.6 (Cont.)

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas a partir de geles tipo GEL 1 y distintas fuentes adicionales de sílice.

PROPIEDADES DE LA ZEOLITA 13X	FUENTE ADICIONAL DE SILICE		
	SILICATO SÓDICO	SILICE PRECIPITADA	BENTONITA LOS TRANCOS
x_c (%)	93	95	85
Si/Al	1,08	1,08	1,15
\bar{d}_p (μm)	10,9	11,1	9,4
$C_I(\text{Ca})$ (mmol Ca^{2+} /g zeolita)	2,4	2,3	2,1
$C_I(\text{Mg})$ (mmol Mg^{2+} /g zeolita)	1,4	1,3	1,0
L (%)	94	94	93



Figura 6.65

Microfotografía de la zeolita 13X sintetizada con Caolín P y silicato sódico (GEL 1).

En la tabla 6.7 se comparan las condiciones de operación seleccionadas y las propiedades de las zeolitas obtenidas con dos de las fuentes adicionales de sílice al utilizar geles del tipo GEL 2 (alta reactividad y baja concentración) cristalizados a baja temperatura. No se indican los resultados obtenidos con la Bentonita Los Trancos por no cumplir las especificaciones exigidas para su uso en la formulación de detergentes.

Se puede observar que de acuerdo con las condiciones óptimas seleccionadas para cada variable el tiempo total de la síntesis es de 16 horas para el silicato sódico y de 19 horas para la sílice precipitada, obteniéndose para esta última la mayor producción por carga (2,5 Kg).

En cuanto a las propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas, podemos observar que las dos zeolitas presentan las mismas propiedades, con una ligera diferencia en el tamaño medio de partícula (8,8 μm para el silicato y 8,4 μm para la sílice) siendo el porcentaje de partículas con tamaño superior a 10 μm menor del 10% en ambos casos.

Por todo ello, se consideró que tanto el silicato sódico como la sílice precipitada son fuentes adicionales de sílice válidas para la síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P según el procedimiento seguido con los geles similares al GEL 2 cristalizados a baja temperatura, ya que las zeolitas sintetizadas con ambas fuentes cumplen las especificaciones exigidas para su uso en la formulación de detergentes.

En la figura 6.66 se muestran dos microfotografías de las zeolitas 13X sintetizadas en las condiciones óptimas seleccionadas para geles tipo GEL 2 formados con Caolín P y silicato sódico y con el mismo Caolín y sílice precipitada.

Por último, si comparamos los resultados obtenidos con geles tipo GEL 1 y GEL 2 cristalizado a baja temperatura, podemos observar que las zeolitas sintetizadas con este último tipo de geles poseen una menor relación Si/Al lo que permite que su capacidad de intercambio sea mayor. Por otra parte tanto el tamaño medio de partícula como el porcentaje de partículas con tamaño superior a 10 μm es menor para las zeolitas sintetizadas a bajas temperaturas.

TABLA 6.7

Condiciones de operación seleccionadas y propiedades de las zeolitas 13X sintetizadas a partir de geles tipo GEL 2 cristalizados a baja temperatura y distintas fuentes adicionales de sílice.

CONDICIONES SELECCIONADAS	FUENTE ADICIONAL DE SILICE	
	SILICATO SODICO	SILICE PRECIPITADA
T_R (°C)	60/80	60/80
t_R (60°C) (h)	12	15
t_R (total) (h)	16	19
N_R (r.p.m.)	250	250
I (%)	5	5
Composición del gel:		
SiO_2/Al_2O_3	2,7	2,7
$(Na_2O + K_2O)/SiO_2$	1,5	1,5
$H_2O/(Na_2O + K_2O)$	65	65
$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	0	0
Tiempo total de síntesis (h):	16	19
Zeolita 13X obtenida		
(Kg/operación de 50 l.):	2,4	2,5
PROPIEDADES DE LA ZEOLITA 13X		
x_c (%)	94	94
Si/Al	1,06	1,06
\bar{d}_p (μm)	8,8	8,4
$C_I(Ca)$ (mmol Ca^{2+} /g zeolita)	2,5	2,5
$C_I(Mg)$ (mmol Mg^{2+} /g zeolita)	1,5	1,5
L (%)	95	95



a) A partir de Caolín P y silicato sódico



b) A partir de Caolín P y sílice precipitada

Figura 6.66
Microfotografía de las zeolitas 13X sintetizadas

Por otro lado el coste de las instalaciones necesarias para la síntesis de la zeolita 13X a partir de geles tipo GEL 2 cristalizados a baja temperatura sería mucho menor ya que todo el proceso se realiza en el mismo reactor, no siendo necesarios tanques adicionales para la formación del gel y el envejecimiento.

Además, el menor rendimiento por operación obtenido con geles tipo GEL 2 está parcialmente compensado por los menores tiempos de reacción necesarios con este tipo de geles.

Por todo ello se consideró que el mejor procedimiento de síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P es con geles similares al GEL 2 cristalizados a baja temperatura y formados con este caolín y utilizando silicato sódico o sílice precipitada como fuente adicional de sílice.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

1. Se han seleccionado como fuentes adicionales de sílice más adecuadas para la síntesis de zeolita 13X a partir de Caolín P, dos materias primas comerciales (silicato sódico y sílice precipitada) y una materia prima natural (Bentonita Los Trancos).
2. Se han seleccionado dos procedimientos de síntesis a partir de los cuales se obtienen zeolitas 13X de características adecuadas para su uso en detergentes. El primero de ellos se llevó a cabo con geles de baja reactividad y alta concentración (GEL 1), en varias etapas de síntesis, mientras que el segundo se realizó en una sola etapa con geles de alta reactividad y baja concentración (GEL 2) y baja temperatura.
3. Para el GEL 1 se han optimizado las condiciones de operación con las distintas fuentes adicionales de sílice, seleccionándose por las mejores propiedades de la zeolita obtenida el silicato sódico. Las condiciones óptimas seleccionadas para cada una de las etapas de síntesis y las propiedades de las zeolitas obtenidas son las siguientes:

Tratamiento previo del Caolín P:**Molienda**

Disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$

Calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$

Formación del gel:

$T_D = 70^\circ C$; $N_D = 500 \text{ r.p.m.}$; $t_D = 1 \text{ h.}$

$SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1,0$;

$H_2O/(Na_2O + K_2O) = 32$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,1$.

Envejecimiento:

$T_E = 20^\circ C$; $t_E = 12 \text{ h.}$

Cristalización:

$T_R = 80^\circ C$; $t_R = 7,5 \text{ h}$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 0 \%$.

Propiedades:

$x_c = 93 \%$; $C_I(Ca) = 2,4 \text{ mmol Ca}^{2+}/g \text{ zeolita}$;

$C_I(Mg) = 1,4 \text{ mmol Mg}^{2+}/g \text{ zeolita}$; DTP: $dp < 1 \mu m = 0,7\%$;

$dp > 10 \mu m = 10\%$; $L = 94 \%$.

4. Para el GEL 2 y baja temperatura se han optimizado las condiciones de operación, con las distintas fuentes adicionales de sílice, seleccionándose por las mejores propiedades de la zeolita obtenida, el silicato sódico y la sílice precipitada. Las condiciones óptimas seleccionadas y las propiedades de las zeolitas obtenidas son las siguientes:

Trataniento previo del Caolín P:

Molienda

Disgregado y tamizado en húmedo a $dp < 40 \mu m$ Calcinación brusca: $T_Q = 900^\circ C$; $t_Q = 30 \text{ min.}$ **Cristalización:** $T_R = 60/80^\circ C$; $N_R = 250 \text{ r.p.m.}$; $I = 5 \%$. $SiO_2/Al_2O_3 = 2,7$; $(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1,5$; $H_2O/(Na_2O + K_2O) = 65$; $K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0$.*Silicato sódico:* $t_R (60^\circ C) = 12 \text{ h}$; $t_R (\text{total}) = 16 \text{ h}$.*Sílice precipitada:* $t_R (60^\circ C) = 15 \text{ h}$; $t_R (\text{total}) = 19 \text{ h}$.**Propiedades:** $x_c = 94 \%$; $C_I (Ca) = 2,5 \text{ mmol } Ca^{2+}/g \text{ zeolita}$; $C_I (Mg) = 1,5 \text{ mmol } Mg^{2+}/g \text{ zeolita}$; $L = 95 \%$.

DTP:

Silicato sódico: $dp < 1 \mu m = 0,5\%$; $dp > 10 \mu m = 7\%$.*Sílice precipitada:* $dp < 1 \mu m = 0,6\%$; $dp > 10 \mu m = 9\%$.

5. Las zeolitas obtenidas con los procedimientos seleccionados cumplen las especificaciones exigidas para su utilización en la formulación de detergentes: grado de cristalinidad, x_c , capacidad de cambio, C_I , distribución de tamaño de partícula, DTP, y grado de blancura referido al Índice de Luminosidad Hunter, L.

6. Se ha demostrado la posibilidad de la reutilización de las aguas madres, obtenidas en la síntesis con cada una de las fuentes adicionales de sílice, imprescindible para la viabilidad económica de la fabricación.

7. Los resultados obtenidos en el laboratorio con las distintas fuentes adicionales de sílice son válidos para planta piloto utilizando como criterio de extrapolación la constancia potencia consumida en la agitación/volumen de reacción

8. Las mejores propiedades de la zeolita sintetizada, el menor tiempo de cristalización y coste de las instalaciones necesarias con el GEL 2 y baja temperatura, compensan su menor rendimiento frente al GEL 1, seleccionándose el primero de ellos como el más adecuado.

8. RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

1. Ampliar este estudio a otros caolines de producción nacional con el fin de comprobar la validez de los procedimientos seleccionados en este trabajo para la síntesis de zeolita 13X a partir de ellos.
2. Investigar la síntesis de zeolita 13X utilizando como fuente adicional de sílice otras arcillas españolas de alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, bajo coste y elevada disponibilidad.
3. Estudiar la separación del producto de cristalización de las partículas de zeolita con tamaños superiores a 10 μm , límite superior del intervalo permitido para uso en detergentes.
4. Analizar el comportamiento de las zeolitas obtenidas, independientemente y en mezclas con zeolita 4A, en detergentes de lavado formulados con estas, como ablandadores sustituyendo total y parcialmente al tripolifosfato sódico.
5. Realizar una evaluación económica de las distintas alternativas de síntesis de zeolita 13X planteadas en este trabajo, considerando las distintas materias primas.

9. APENDICE

9. APENDICE

9.1. APARATOS: DETALLES Y ACCESORIOS.

9.1.1. INSTALACION DE LABORATORIO

1) *Reactor*

En la figura 9.1a se esquematizan el reactor utilizado y su cubierta esmerilada, indicándose sus dimensiones más características.

ii) *Sistema de calefacción*

En la figura 9.2 se esquematiza el baño termostático empleado como sistema de calefacción.

iii) *Sistema de agitación*

La agitación se realizó mediante el agitador de paletas planas esquematizado en la figura 9.1 b.

El agitador está accionado por un motor (IKA RM18), con velocidad controlada, de las siguientes características:

$P = 60$ vatios

$V = 220$ voltios

$I = 0,3$ amperios

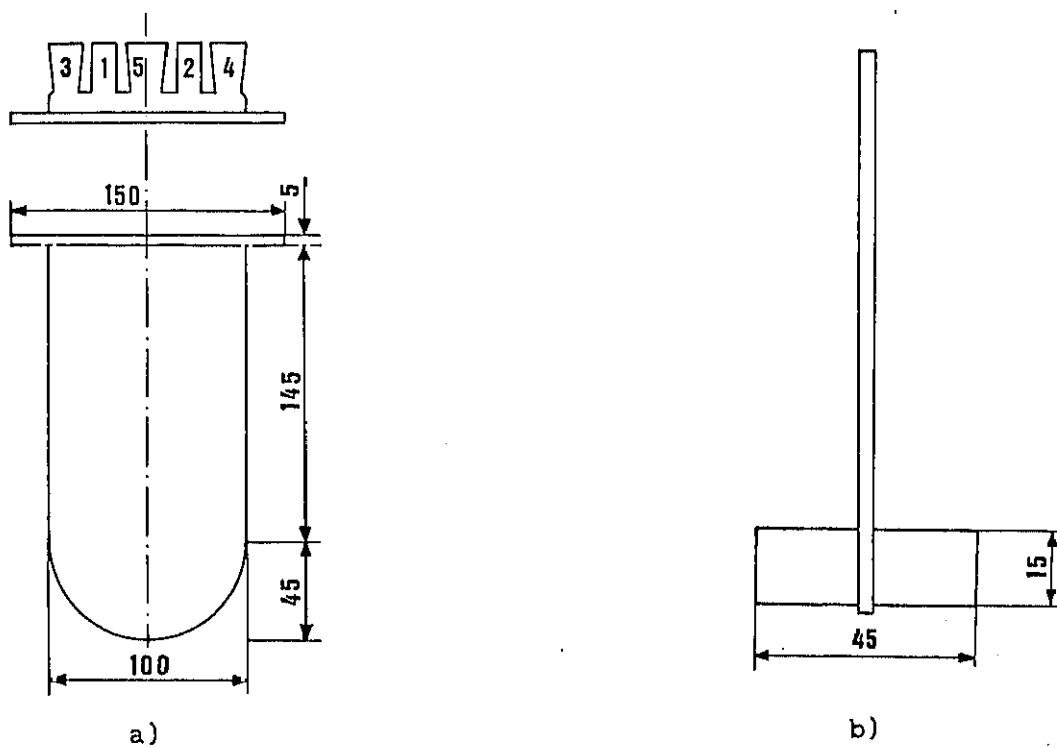


Figura 9.1

a) Sistema de reacción

b) Dimensiones del agitador

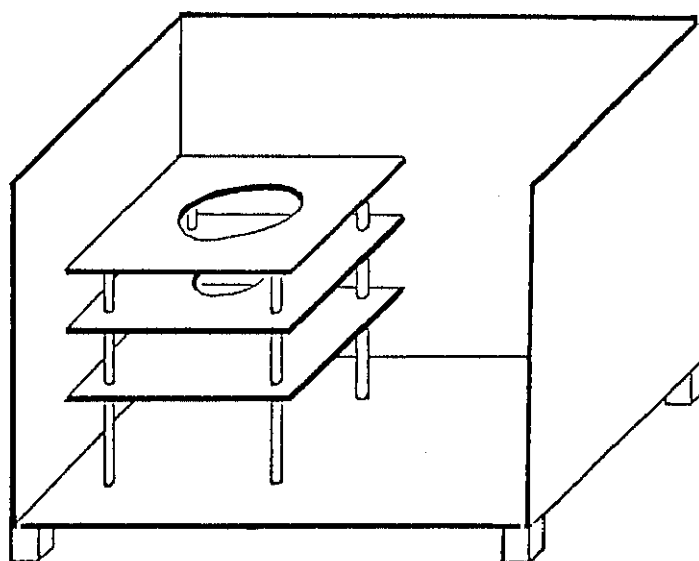


Figura 9.2

Baño termostático

9.1.2. INSTALACION DE PLANTA PILOTO

i) Reactor

En la figura 9.3 se esquematiza el reactor utilizado y su cubierta, indicándose sus dimensiones más características.

El reactor va provisto de dos tabiques deflectores, consistentes en placas verticales de teflón, situadas diametralmente en el interior del tanque (bocas 2 y 3), sujetas simétricamente a un disco horizontal también de teflón (Figura 9.3).

ii) Sistema de calefacción

En la figura 9.4 se esquematiza la manta calefactora utilizada, así como sus dimensiones más características.

iii) Sistema de agitación

La agitación se realizó mediante el agitador de paletas de teflón esquematizado en la figura 9.5.

El agitador está accionado por un motor trifásico (BKF-2410) provisto de control mecánico y mando a distancia, para regular la velocidad de agitación de las siguientes características:

$P = 0,5 \text{ C.V.}; V = 380 \text{ voltios}; I = 1,0 \text{ amperios.}$

9.2. METODOS DE ANALISIS.

9.2.1. DIFRACCION DE RAYOS X.

La determinación del grado de cristalinidad y de la relación Si/Al de las zeolitas obtenidas, así como el análisis cuantitativo de mezclas de

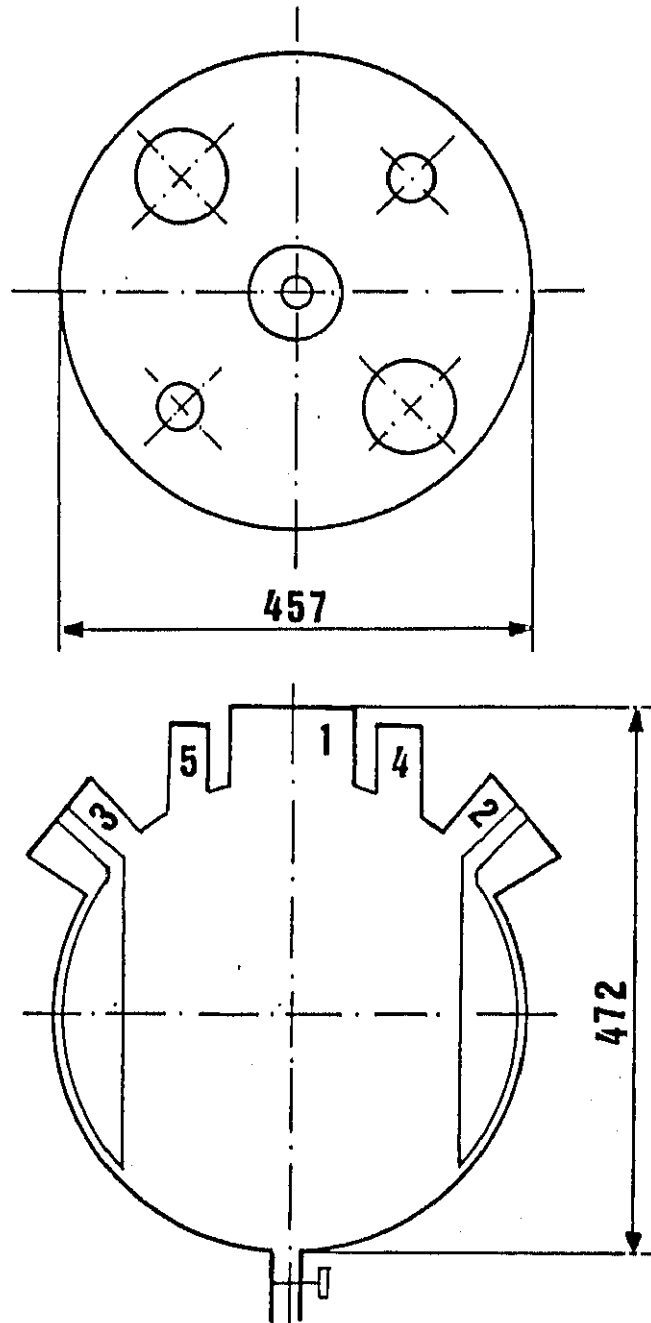


Figura 9.3

Reactor de planta piloto (Tabiques deflectores)

- Boca n° 1: (D = 120 mm), sistema de agitación
 Boca n° 2: (D = 115 mm), tabique deflector y alimentación de reaccionantes
 Boca n° 3: (D = 115 mm), tabique deflector y refrigerante a reflujo
 Boca n° 4: (D = 48 mm), termopar
 Boca n° 5: (D = 48 mm), toma de muestras
 Boca n° 6: (D = 25 mm), descarga del reactor

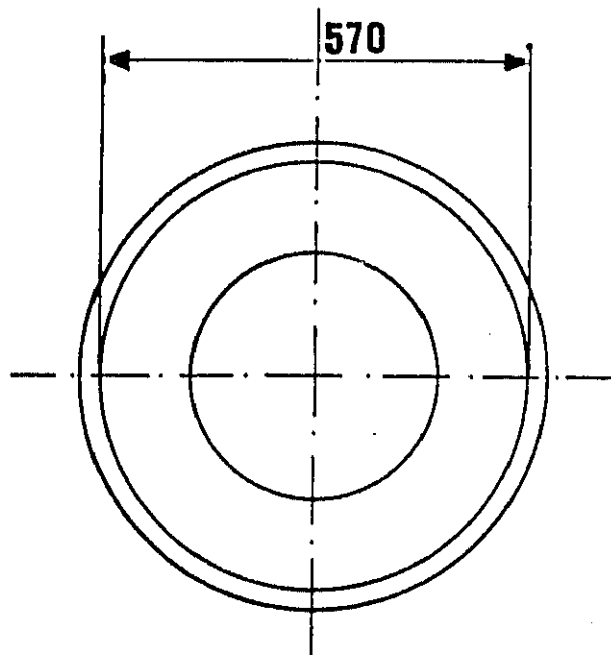
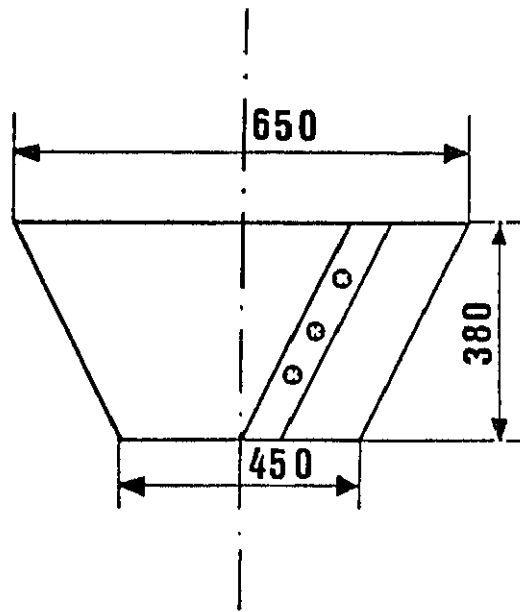


Figura 9.4
Manta calefactora

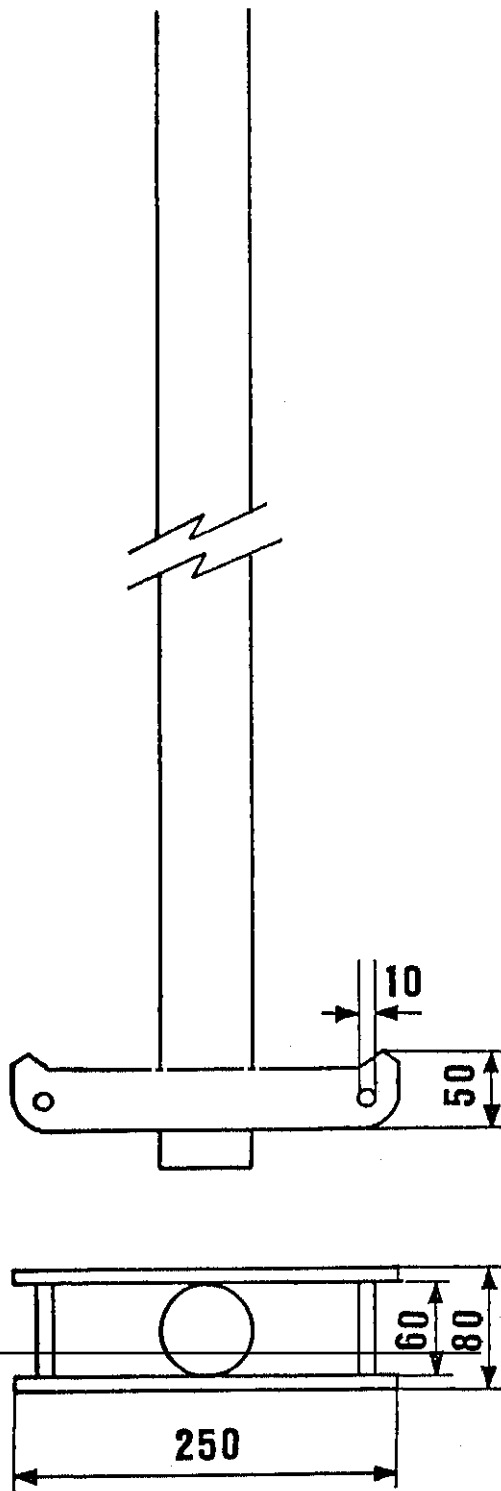


Figura 9.5
Dimensiones del agitador

fases cristalinas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X para lo que se utilizó un difractómetro de polvo SIEMENS KRISTALLOFLEX D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de NaF. La radiación utilizada fue la $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni. Este difractómetro está conectado a un ordenador DACO-MP V2.1 que posee un programa base modificable en función de las características de las muestras y del tipo de análisis a realizar.

1) *Determinación del grado de cristalinidad.*

Fundamento

El análisis cuantitativo de la fracción cristalina o grado de cristalinidad de las muestras se realiza mediante el método desarrollado por Hermans y Weidinger (Hermans y Weidinger, 1961), para la determinación del grado de cristalinidad de la celulosa, adaptado a la zeolitas (Gutierrez, 1977).

Este método en el que se desprecian ciertos factores de difracción como los de polarización, difracción incoherente, etc., supone que existe una proporcionalidad directa entre las fracciones cristalinas x_c y amorfa x_a , y sus intensidades de difracción I_c e I_a respectivamente:

$$\begin{aligned} x_c &= p I_c \\ x_a &= 1 - x_c = q I_a \end{aligned}$$

Igualmente, establece una relación lineal entre las intensidades de difracción I_c e I_a , a lo que se denomina recta de regresión:

$$I_c = q I_a / p + 1/p$$

siendo $p = 1/I_{100c}$ y $q = 1/I_{100a}$, y representando I_{100c} e I_{100a} la ordenada y la abcisa en el origen, respectivamente, de la recta de regresión, pues la primera expresa la intensidad difractada por una muestra totalmente cristalina y la segunda la intensidad difractada por una muestra totalmente amorfa.

Este método sólo es aplicable a muestras cristalinas en las que se pueda delimitar aceptablemente las difracciones electrónicas producidas por las

fracciones cristalina y amorfa en el intervalo angular en el que se presenta el halo amorfo. Tampoco es aplicable en los casos en que existan impurezas en la muestra, y presenten picos de difracción en el intervalo angular de análisis seleccionado.

Por otra parte, salvo en los dos casos anteriormente citados, la altura de un máximo de difracción es proporcional a su área, tomados ambos a partir de la línea base del máximo, es decir, eliminando la intensidad correspondiente a la fracción amorfa de la muestra.

Por consiguiente, podemos medir la intensidad de difracción de la fracción cristalina tanto midiendo el área como la altura del máximo de difracción, que sea suficientemente característico del compuesto a analizar. La cristalinidad de la muestra puede determinarse entonces como cociente entre la altura de tal máximo en la muestra a analizar, y en una muestra totalmente cristalina que utilizamos como referencia, medidas ambas a partir de la línea base (Kuei-Jung y col., 1981, Lacaba, 1983, Ajay y Musti, 1985, Blanes, 1985 y Ruiz, 1986).

Procedimiento

Para determinar la cristalinidad de las muestras se seleccionó el pico de mayor intensidad que se encuentra más separado de los adyacentes, de modo que en los extremos del pico la intensidad cristalina decrece a cero, lo que facilita la medida de su área y/o altura. Este máximo aparece a un espaciado $d = 3,39 \text{ \AA}$, sin embargo este pico se solapa con el de la sílice del caolín por lo que se seleccionó el pico que aparece a un espaciado $d = 3,80 \text{ \AA}$ correspondiente a un ángulo de $2\theta = 23,3^\circ$.

Como patrón de referencia se utilizó una muestra totalmente cristalina de zeolita 13X comercial fabricada por la empresa UNION CARBIDE.

La determinación de la fracción cristalina en las muestras de las materias primas naturales (caolines, bentonitas y sepiolitas) se realizó de igual forma que en el caso de la zeolita. Los máximos de difracción seleccionados son, para el caolín el correspondiente a un espaciado de $d = 7,16 \text{ \AA}$ ($2\theta = 12,4^\circ$), para las bentonitas $d = 4,48 \text{ \AA}$ ($2\theta = 19,8^\circ$) y para la

sepiolita $d = 4,49 \text{ \AA}$ ($2\theta = 19,7^\circ$).

El grado amorfo x_A , se determinó por diferencia:

$$x_A = 1 - x_C$$

Para la determinación del grado de cristalinidad de las muestras de reacción se han utilizado las siguientes condiciones:

- Voltaje: 40 Kv, Intensidad: 19 mA
- Rendijas: I, II y III: 1° , IV: $0,15^\circ$
- Tamaño del paso: 0,16 grados
- Tiempo de conteo por paso: 1 s
- Escala eje X: 2 grados/cm
- Escala eje Y: 85 pulsos/cm

Patrones de difracción

* CAOLINITA

En la tabla 9.1 se indican los índices hkl, el espaciado interplanar d y la intensidades relativas correspondientes a lo dos principales máximos de difracción de la caolinita (Galan y Espinosa de los Monteros, 1974).

TABLA 9.1

Máximos de difracción de Rayos X de la Caolinita

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I _o
(001)	7,160	1
(002)	3,573	1

En la figura 9.6 se muestra el difractograma del caolín P utilizado en esta investigación, indicándose los picos correspondientes a la caolinita (K) y su principal impureza, el cuarzo (Q).

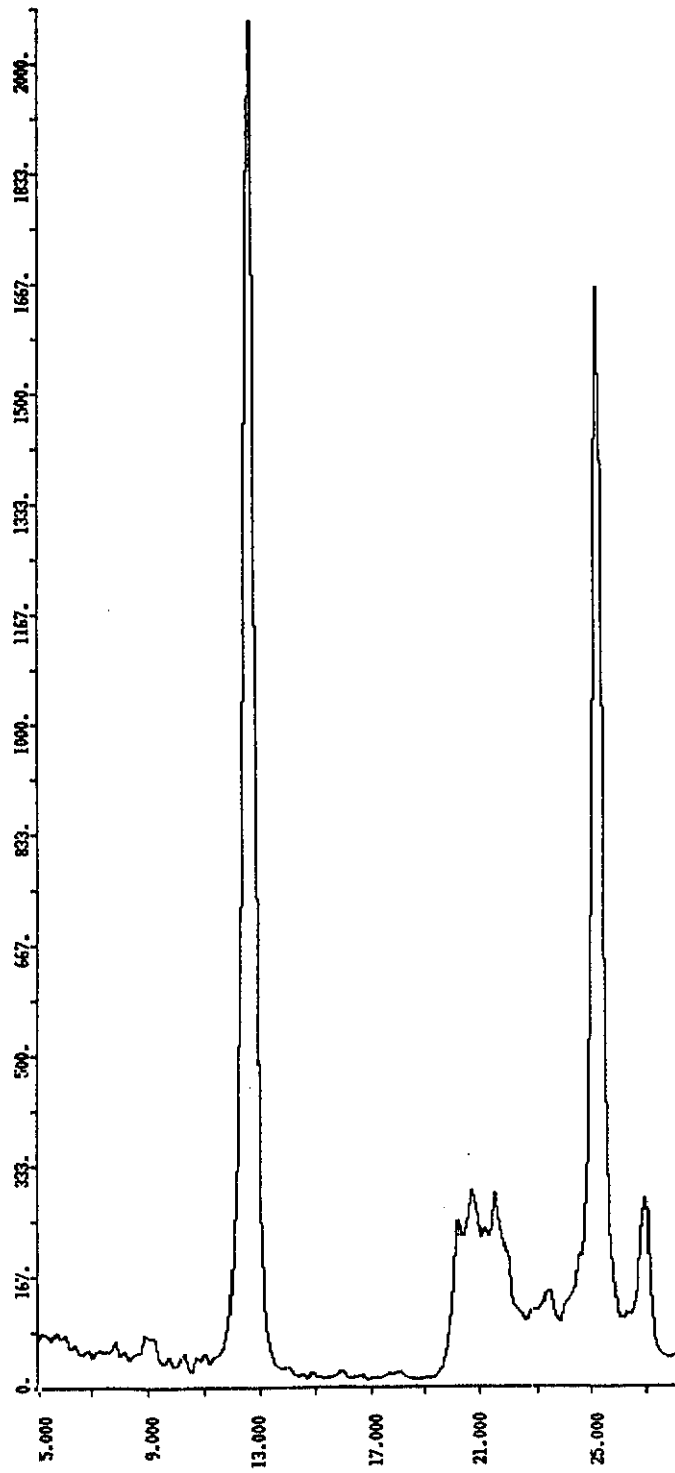


Figura 9.6
Difractograma del caolín P

* MONTMORILLONITA

En la tabla 9.2 se indican los índices hkl, el espaciado interplanar d y la intensidades relativas correspondientes a lo dos principales máximos de difracción de la montmorillonita (Brown y brindley, 1980).

TABLA 9.2
Máximos de difracción de Rayos X de la Montmorillonita

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I _o
(001)	17,57	1
(020)(110)	4,48	1
(022)	3,99	1
(023)	3,56	1

En las figura 9.7 se muestra un difractograma de una bentonita utilizada en esta investigación, indicándose los picos correspondientes a la montmorillonita (M) y su principal impureza, el cuarzo (Q).

* SEPIOLITA

En la tabla 9.3 se indican los índices hkl, el espaciado interplanar d y la intensidades relativas correspondientes a lo dos principales máximos de difracción de la sepiolita (Brown y Brindley, 1980).

TABLA 9.3
Máximos de difracción de Rayos X de la Sepiolita

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I _o
(110)	12,05	1
(130)	7,47	0,1
(060)	4,49	0,25
(131)	4,30	0,40

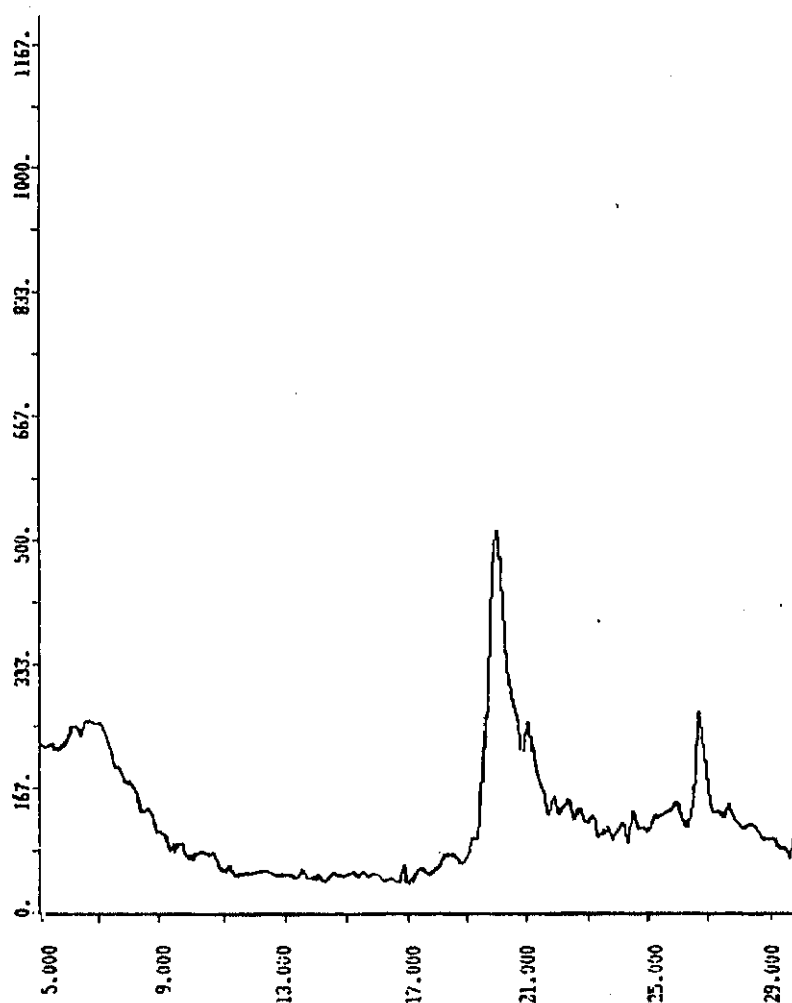


Figura 9.7
Difractograma de una bentonita

En la figura 9.8 se muestra un difractograma de una sepiolita utilizada en esta investigación, indicándose los picos correspondientes a la montmorillonita (M) y su principal impureza, el cuarzo (Q).

* ZEOLITA 13X

En la tabla 9.4 se indican los índices hkl, el espaciado interplanar d y las intensidades relativas correspondientes a los principales máximos de difracción de la zeolita 13X.

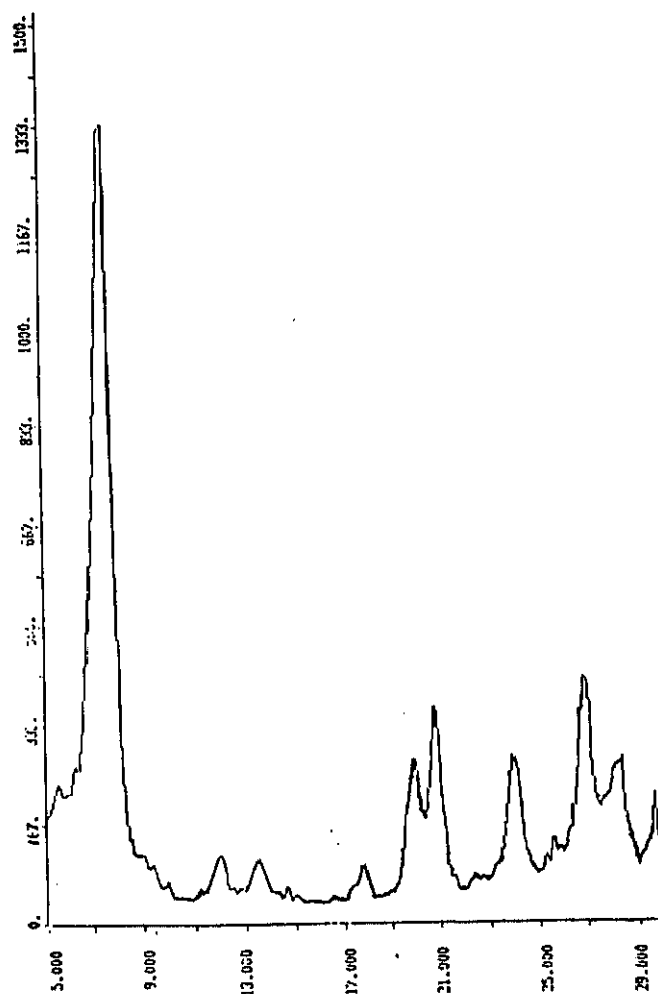


Figura 9.8
Difractograma de una sepiolita

En la figura 9.9 se muestran los difractogramas correspondientes a una zeolita comercial fabricada por la empresa UNION CARBIDE y al producto de cristalización obtenido con el caolín P y silicato sódico.

* ZEOLITA 4A

Cuando se sintetiza zeolita 13X de baja relación Si/Al es posible obtener como impureza zeolita 4A debido a que son zeolitas de composición muy similar.

En la tabla 9.5 y en la figura 9.10 se detallan sus máximos de difracción y su difractograma respectivamente.

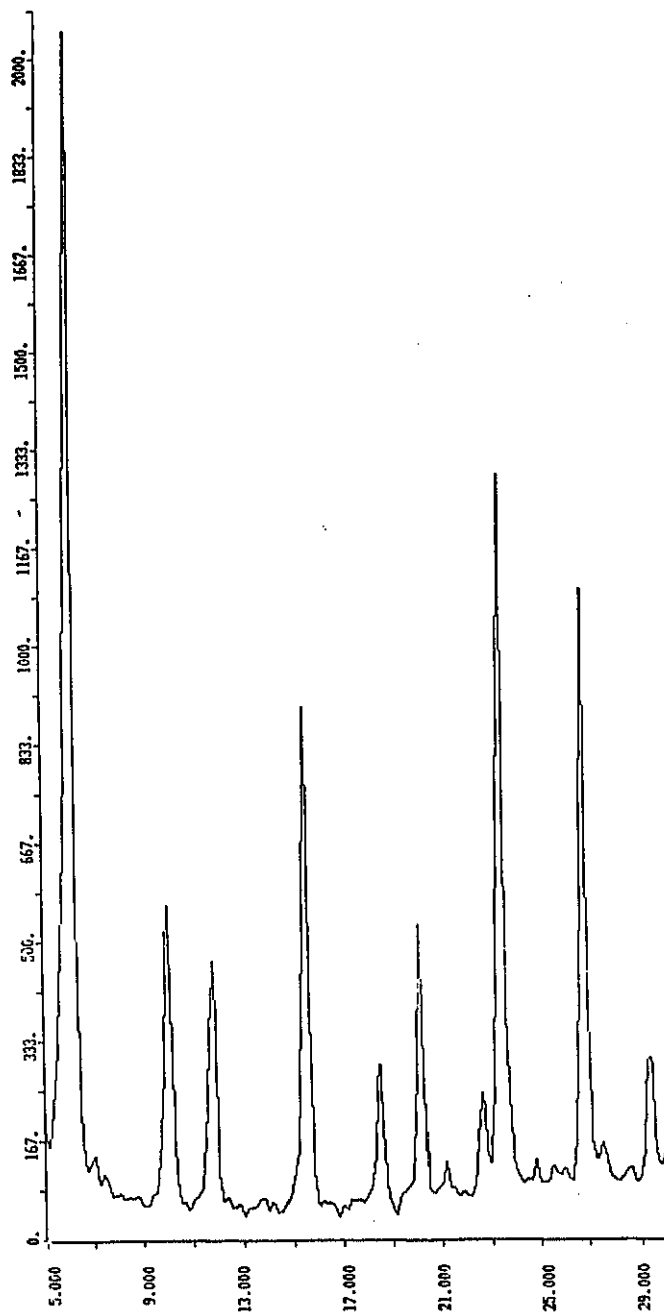
TABLA 9.4
Máximos de difracción de Rayos X de la zeolita 13X

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I _o
(111)	14,46	1
(220)	8,84	0,18
(311)	7,54	0,12
(331)	5,73	0,18
(333)(511)	4,81	0,05
(440)	4,42	0,09
(531)	4,22	0,01
(620)	3,94	0,04
(533)	3,80	0,21
(622)	3,76	0,03
(444)	3,61	0,01
(711)(553)	3,50	0,01
(642)	3,34	0,08
(731)(553)	3,25	0,01
(733)	3,05	0,04
(822)(660)	2,94	0,09
(751)(555)	2,88	0,19
(840)	2,79	0,08
(911)	2,74	0,02

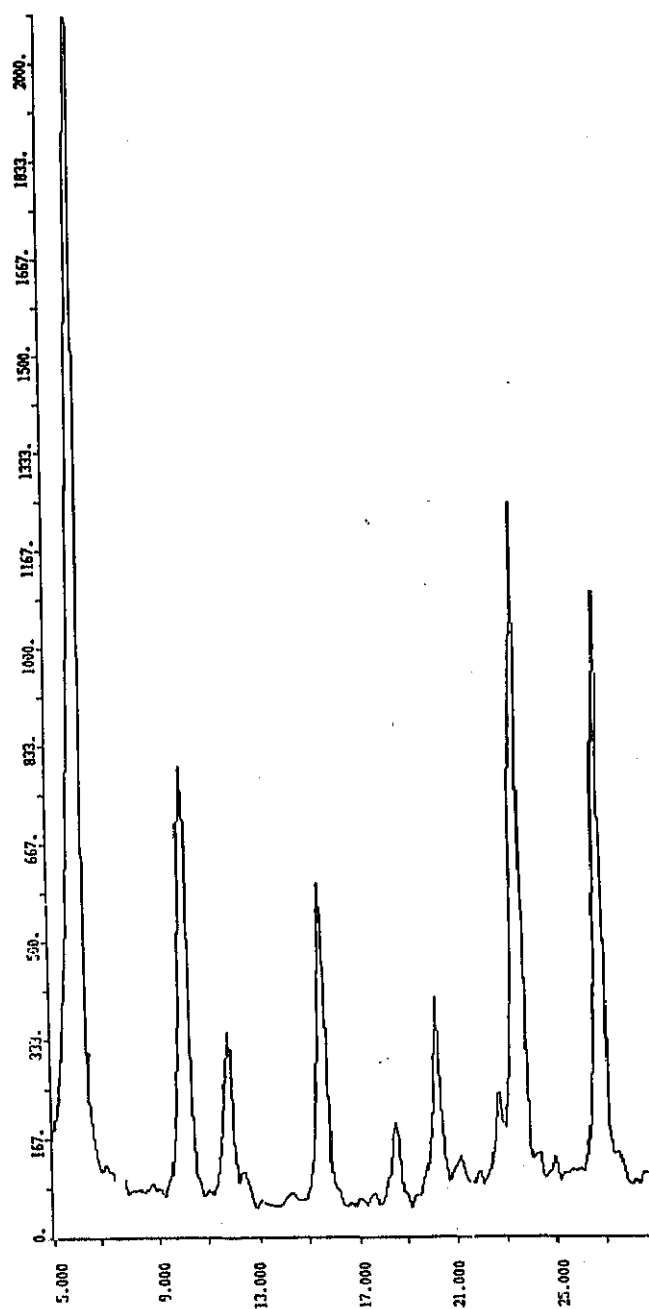
*** ZEOLITA P**

Como impureza más frecuente en la síntesis de zeolita 13X se suele presentar la zeolita P en sus formas cúbica y tetragonal (P_c, P_t).

En las tablas 9.6 y 9.7 y en las figuras 9.11 y 9.12 se detallan sus máximos de difracción y sus difractogramas respectivamente.



a)



b)

Figura 9.9
Difractogramas de zeolitas 13X

a) muestra comercial
b) producto de reacción

TABLA 9.5

Máximos de difracción de Rayos X de la zeolita A de sodio

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I ₀	Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I ₀
(100)	12,29	1	(311)	--	--
(110)	8,71	0,69	(420)	2,754	0,12
(111)	7,11	0,35	(421)	2,688	0,04
(200)	--	--	(332)	2,626	0,22
(210)	5,51	0,25	(422)	2,515	0,05
(211)	5,03	0,02	(430)(500)	2,464	0,04
(220)	4,36	0,06	(431)(510)	--	--
(310)	--	--	(511)(333)	2,371	0,03
(311)	3,714	0,53	(520)(432)	2,29	0,01
(222)	--	--	(521)	2,50	0,03
(320)	3,417	0,16	(440)	2,17	0,07
(321)	3,293	0,47	(441)(522)	2,14	0,10
(400)	--	--	(530)(433)	2,11	0,03
(410)(322)	2,987	0,55	(531)	2,08	0,04
(411)(300)	2,904	0,09	(600)(442)	2,05	0,09

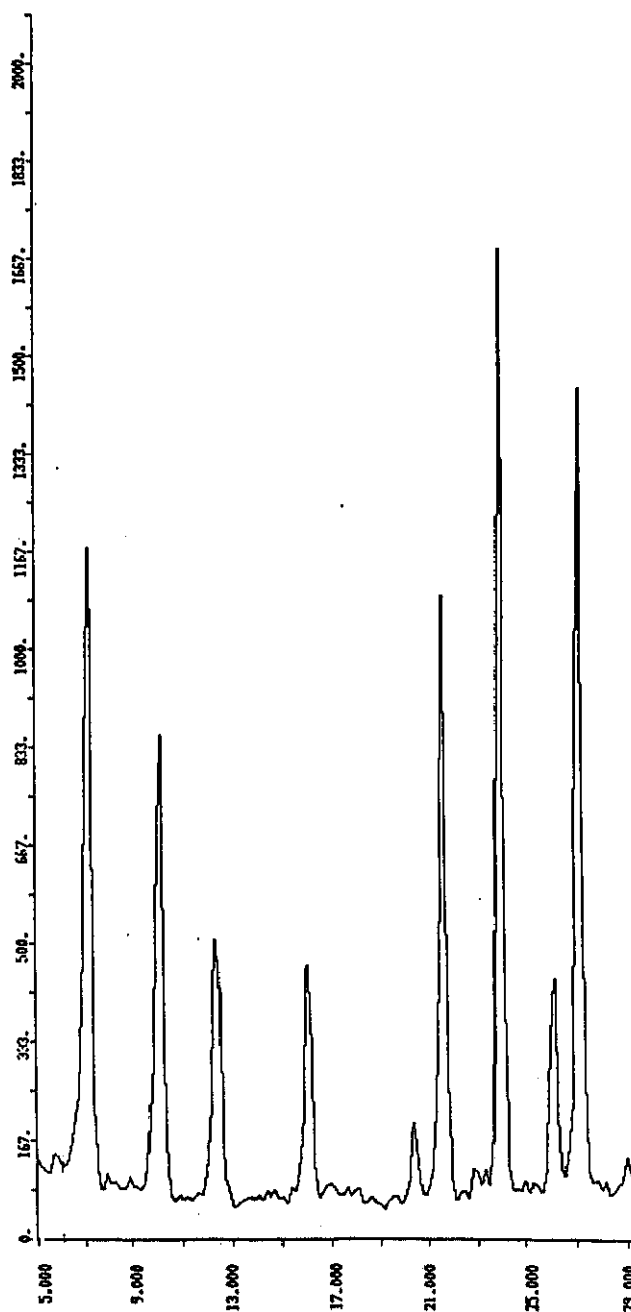


Figura 9.10
Difractograma de una zeolita 4A

TABLA 9.6

Máximos de difracción de Rayos X de la zeolita P cúbica

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I ₀
(110)	7,10	0,55
(200)	5,01	0,35
(211)	4,10	0,55
(310)	3,16	1
(321)	2,67	0,55
(400)	2,52	0,05
(411)(330)	2,36	0,07
(422)	2,054	0,05
(510)(431)	1,965	0,10
(440)	1,771	0,07
(530)(433)	1,719	0,07
(600)(422)	1,667	0,07

TABLA 9.7

Máximos de difracción de Rayos X de la zeolita P tetragonal

Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I ₀	Indices (hkl)	Espaciado d (Å)	I/I ₀
(110)	7,132	0,85	(103)	3,117	0,64
(101)	7,047	0,83	(311)	3,036	0,10
(111)	5,776	0,05	(113)	2,979	0,05
(200)	5,048	0,51	(302)	2,776	0,03
(002)	4,914	0,26	(203)	2,750	0,05
(102)	4,420	0,08	(321)	2,694	0,46
(211)	4,108	0,94	(213)	2,679	0,28
(112)	4,049	0,22	(400)	2,653	0,21
(202)	3,527	0,04	(322)	2,531	0,06
(212)	3,328	0,18	(104)	2,435	0,05
(310)	3,194	1	(420)	2,387	0,04

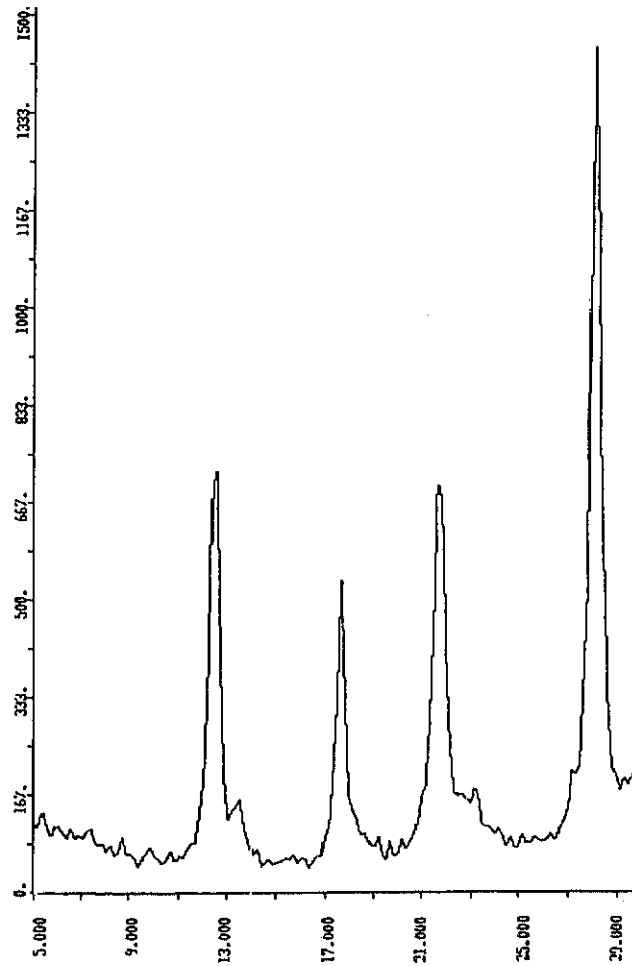


Figura 9.11
Difractograma de una zeolita P cúbica

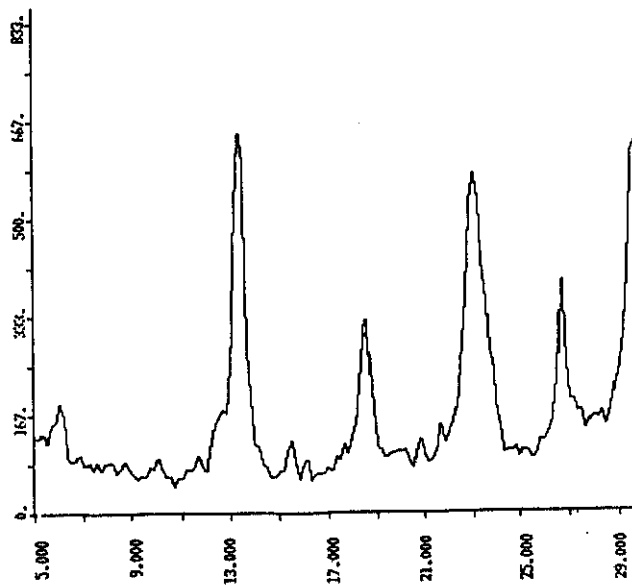


Figura 9.12
Difractograma de una zeolita P tetragonal

ii) Determinación cuantitativa de mezcla de fases.

Fundamento

El análisis cuantitativo de mezcla de fases cristalinas por difracción de Rayos X se basa en la relación existente entre el cociente de intensidades de difracción de Rayos X de dos sustancias y el cociente de sus propiedades relativas (Chung, 1975).

Este método utiliza una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como patrón para determinar unas intensidades de referencia (K_i) necesarias para cada compuesto cristalino. Estas intensidades de referencia, K_i son calculadas a partir de muestras de composición conocida mediante la siguiente expresión:

$$K_i = \left(\frac{x_p}{x_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_p} \right)$$

siendo:

- x_p : porcentaje del patrón
- x_i : porcentaje del compuesto i
- I_p : intensidad del pico seleccionado del patrón
- I_i : intensidad del pico seleccionado del compuesto i

Una vez conocidas las K_i de cada compuesto se analiza la sustancia problema y utilizando la misma expresión se calcula el porcentaje x_i de cada compuesto.

Procedimiento

Para la determinación del porcentaje de dos o más zeolitas en una muestra no se puede utilizar una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como patrón puesto que sus picos más característicos se solapan con picos de las zeolitas. Así, se ha utilizado como patrón de referencia el wolframio, sustancia que tiene su pico más intenso a $2\theta = 40,262^\circ$, ángulo para el cual las zeolitas no presentan ningún máximo de difracción.

El análisis se realiza en las siguientes condiciones:

- Voltaje: 40 Kv, Intensidad: 19 mA
- Rendijas: I, II y III: 1°, IV: 0,15°
- Tamaño del paso: 0,033 grados
- Tiempo de conteo por paso: 1 s
- Escala eje X: 1 grados/cm
- Escala eje Y: 166,6 pulsos/cm

Intensidades de referencia

Se han calculado las intensidades de referencia de las zeolitas 4A, 13X y P_c . Para ello se analizaron muestras con distintos contenidos de zeolitas 4A y 13X por un lado y 13X y P_c por otro, fijándose para cada intensidad de referencia el valor medio obtenido de las distintas medidas. En la tabla 9.6 se muestran los valores de K_i obtenidos para cada zeolita y los máximos de difracción analizados.

TABLA 9.8
Intensidades de referencia

Zeolita	Intensidad de referencia, K_i	Pico analizado, d(Å)
13X	0,0456	5,73
4A	0,0650	3,71
P_c	0,0455	3,17

iii) Determinación de la relación Silicio/Aluminio de la zeolita 13X.

Fundamento

El cálculo de la relación Silicio/Aluminio de la zeolita se basa en la relación lineal existente entre el contenido en aluminio de la zeolita y por tanto de dicha relación y la constante de la celdilla unidad a_0 de la zeolita 13X (Dempsey y col., 1969).

La celdilla unidad de la zeolita 13X pertenece al sistema cúbico por lo

que el cálculo de la constante a_0 es sencillo y se reduce a la medida experimental mediante difracción de Rayos X de la distancia interplanar d , correspondiente a los máximos de difracción característicos de la zeolita. Estos máximos poseen unos índices de Miller hkl conocidos por lo que se puede realizar el cálculo del parámetro a_0 mediante la siguiente expresión:

$$a_0 = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Procedimiento

A fin de realizar con precisión el cálculo de la distancia interplanar d , se debe controlar el porcentaje de humedad que posee la zeolita, ya que una variación de este provoca ligeras variaciones en el valor obtenido de d . Por tanto la muestra previamente a su análisis se somete a una atmósfera con un 75 % de humedad durante un periodo de 16 horas. Esta humedad se consigue mediante una disolución saturada de NaNO_3 a una temperatura de 20°C . Para ello se introduce la muestra en un desecador en cuyo fondo se encuentra una disolución saturada de NaNO_3 . El desecador debe encontrarse en un recinto de temperatura constante e igual a 20°C .

El análisis se realiza en las siguientes condiciones:

- Voltaje: 40 kv; Intensidad: 19 mA
- Rendijas I, II y III: 1° , IV: $0,15^\circ$
- Tamaño del paso: 0,008 grados
- Tiempo de conteo por paso: 2 s
- Escala eje X: 0,125 grados/cm
- Escala eje Y: 170 pulsos/cm

Para el análisis se seleccionaron los máximos de difracción comprendidos entre los ángulos $2\theta = 5^\circ$ y $2\theta = 35^\circ$ promediando el valor obtenido de a_0 .

Patrones de difracción

Para el posterior cálculo de la relación Si/Al una vez conocido el

parámetro a_0 , de celdilla, se debe realizar un calibrado previo con muestras de composición conocidas.

En la tabla 9.9 se muestran los valores de la relación Si/Al y del parámetro a_0 de las zeolitas patrón utilizadas y en la figura 9.13 la recta de calibrado correspondiente.

TABLA 9.9
Patrones utilizados para el calibrado

Si/Al	a_0 (Å)
1,094	25,050
1,225	24,996
1,235	24,983
1,253	24,968
1,351	24,931

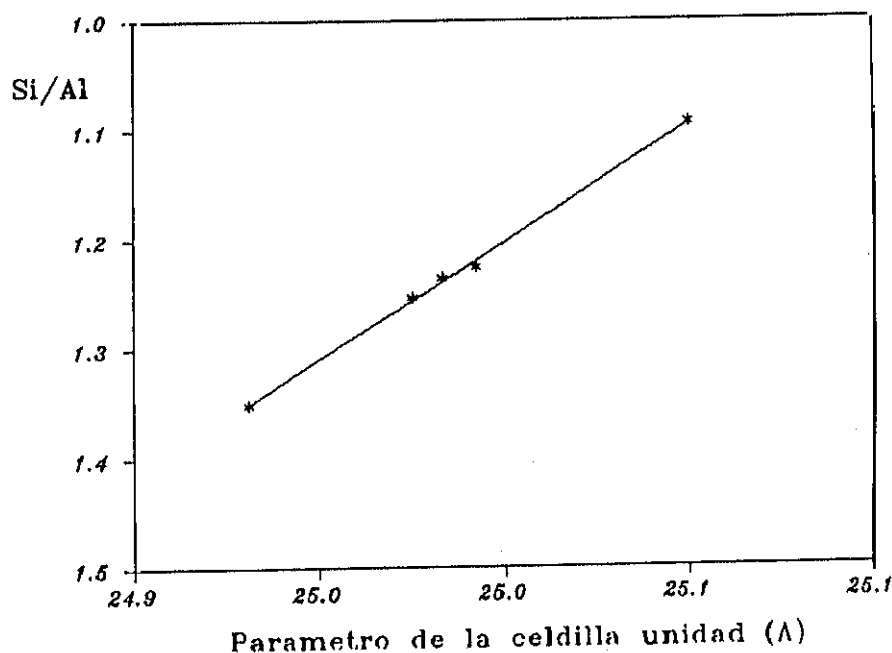


Figura 9.13
Recta de calibrado
Relación Si/Al frente al parámetro a_0 de la celdilla unidad

9.2.2. GRANULOMETRIA DE RAYO LASER.

La determinación de la distribución de tamaños de partícula en las zeolitas obtenidas se realizó en un granulómetro de Rayo Laser CILAS 715, utilizando muestras de zeolita pulverizada disgregadas con agua.

Características del aparato

El procedimiento CILAS 715 se compone esencialmente de los siguientes elementos:

- Transmisión: Laser He-Ne «CILAS» tipo 510, $\lambda = 632,8$ nm, potencia = 1,5 mW
- Portamuestras: Cubeta transparente de caras paralelas. Espacio entre las caras, 1 mm
- Ordenador: Compuesto por un microprocesador Intel 8080 A de 4 K de memoria REPRON y 1 K de memoria RAM.

Fundamento y procedimiento

La presencia de partículas en el interior de un haz de luz polarizada provoca una difracción que se traduce en la presencia de luz fuera de los límites geométricos del haz.

Un haz de un laser He-Ne de baja potencia incide sobre una cubeta que contiene el sólido en suspensión en un líquido apropiado. El haz que sale de la cubeta es focalizado por un sistema óptico convergente. La distribución de la energía lumínica en el plano focal del sistema es analizada por una multicélula de detección.

Los datos proporcionados por las células son procesados por un calculador incorporado que controla:

- La fijación de la curva granulométrica sobre una matriz de diodos electroluminiscentes.
- Las impresiones de los resultados medios de 16 medidas sucesivas.

El sólido a examinar es dispersado en un líquido el cual circula a través de la célula de vidrio iluminada por el haz de laser. La dispersión se obtiene por una agitación mecánica y un generador de ultrasonidos con el que se evita la floculación.

Los valores de iluminación con y sin muestra son leídos por un detector electrónico e introducidas en el calculador programable. Los resultados aparecen bajo las formas siguientes:

- Impresión del porcentaje en peso medio acumulado a los diámetros indicados pero en serie de 16 medidas.
- Fijación de la curva de distribución granulométrica sobre una matriz de diodos electroluminiscentes.

Este método para el cálculo del diámetro de partícula presenta una serie de ventajas tales como: no necesitar calibrado ni líquido especial, es un aparato de sencilla utilización y las medidas son prácticamente instantáneas y totalmente reproducibles.

9.2.3. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO.

La determinación de la capacidad de intercambio de las zeolitas sintetizadas se realizó poniendo en contacto las zeolitas con disoluciones de CaCl_2 y MgCl_2 de concentración conocida y analizando por complexometría las disoluciones una vez alcanzado el equilibrio.

Instalación experimental

El aparato utilizado para determinar la capacidad de cambio de las zeolitas 4A y 13X se esquematiza en la figura 9.14.

Básicamente está constituido por siete recipientes de vidrio, cilíndricos de 1 l de capacidad, perfectamente agitados sumergidos en un baño termostático de agua cuya temperatura se mantiene y controla, en los que se introduce la disolución acuosa de CaCl_2 o MgCl_2 y la zeolita.

Todos ellos están provistos de un cierre hermético de agitación para evitar la evaporación y posible contaminación de las disoluciones siendo el vidrio de color topacio para evitar su posible descomposición por acción de la luz.

Procedimiento

El procedimiento seguido para la determinación de la capacidad de cambio de las muestras de zeolita fue el siguiente: en cada uno de los recipientes situados en el baño termostático a una temperatura de 20°C, se introducían 0,5 g de zeolita en polvo y 0,3 litros de disolución acuosa de Cl_2Ca ó Cl_2Mg 0,03 M. La zeolita se secó previamente en una mufla a 350°C, durante tres horas. A continuación se cerraban herméticamente los recipientes con los agitadores incorporados y se conectaba el sistema de agitación, manteniéndose en esas condiciones durante un tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio, 30 y 45 minutos para el intercambio de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , respectivamente.

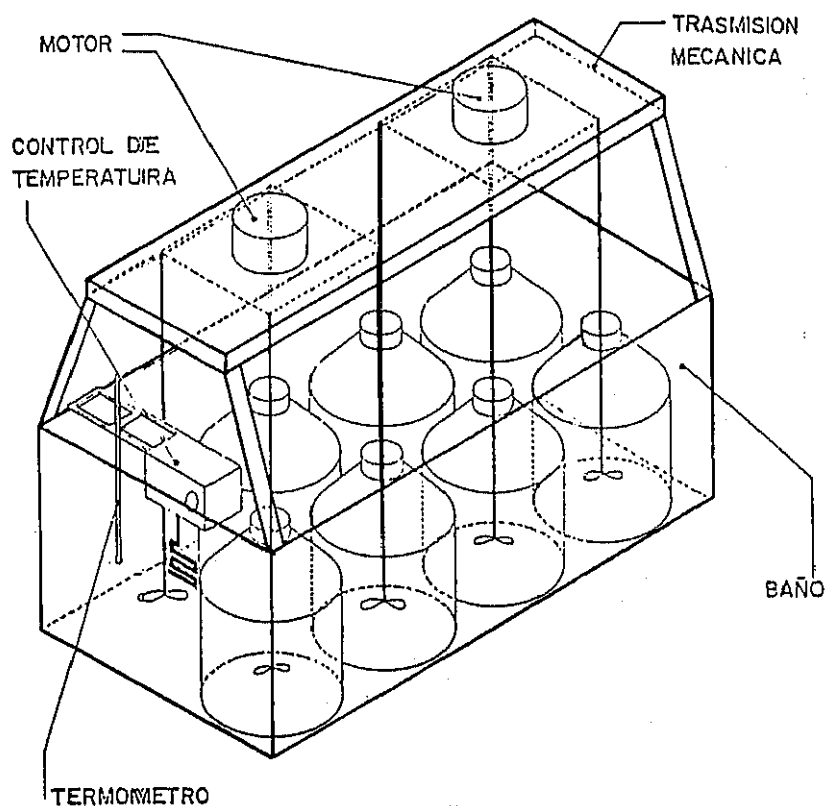


Figura 9.14

Instalación experimental para la determinación de la capacidad de cambio

Transcurrido dicho tiempo se extraen cada una de las disoluciones separándolas del sólido rápidamente, mediante filtración en vacío. El líquido filtrado se analiza por complexometría con EDTA 0,005 M y Murexida como indicador para el calcio o Negro de Eriocromo T para el magnesio.

Mediante balances de cada uno de los iones intercambiados se calcula la concentración de cada ión en la zeolita.

$$C_I = n_I - n_{I_0} = V/w (C_{I_0} - C_I)$$

donde:

- C_I : capacidad de cambio (mol/g)
- n_I : concentración final de cada ión en la zeolita (mol/g)
- n_{I_0} : concentración inicial de cada ión en la zeolita (mol/g)
- V : volumen de la disolución (l)
- W : peso de zeolita (g)
- C_{I_0} : concentración inicial de cada ión en la disolución (M)
- C_I : concentración final de cada ión en la disolución (M)

9.2.4. ESPECTRORRADIOMETRIA.

La determinación del grado de blancura de las zeolitas obtenidas se realizó en un espectrorradiómetro Spectra Scan PR-713 que mide entre 390 y 1170 nm la radiancia espectral a intervalos de 4 nm.

De acuerdo con las características de las muestras a analizar se fijaron los siguientes parámetros:

- Iluminante: Macbeth Ejecutivo
- Patrón: pastillas de sulfato de bario

Los resultados obtenidos se refieren en % al $BaSO_4$ utilizado como patrón, denominándose a la medida así obtenida Índice de Luminosidad Hunter, L.

9.3. CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO.

Como ejemplo de cálculo de un experimento completo se ha elegido el experimento 13.5 correspondiente a la serie realizada para el estudio de la influencia de la relación molar $K_2O/(Na_2O + K_2O)$.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Tratamiento previo del caolín: calcinación brusca ($T_0 = 900^\circ C$; $t_0 = 30$ min.)

Formación del gel: volumen de agua = 0,5 l;

$t_D = 1$ h.; $T_D = 70^\circ C$; $N_D = 500$ r.p.m.;

Composición del gel: $SiO_2/Al_2O_3 = 2,9$

$(Na_2O + K_2O)/SiO_2 = 1,0$

$H_2O/(Na_2O + K_2O) = 32$

$K_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,05$

Envejecimiento: $t_E = 12$ h.; $T_E = 20^\circ C$.

Cristalización: $T_R = 80^\circ C$; $N_R = 250$ r.p.m.; $I = 0$.

Las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos se calculan de la siguiente forma:

- Caolín calcinado: teniendo en cuenta que el caolín calcinado utilizado tiene un 55% de SiO_2 y un 42,26% de Al_2O_3 , tal y como se deduce de su análisis químico, considerando las pérdidas por calcinación (Apartado 9.5), se tendrá:

$$\text{Cantidad de caolín} = (0,5 \cdot 10^3 / 18) (1/32) (1/1) (1/2,9) (102) (1/0,4226) = 72,2 \text{ g.}$$

- Silicato sódico en disolución: teniendo en cuenta que el silicato tiene una composición de 27% de SiO_2 y 8% Na_2O se tendrá:

$$\text{Cantidad de silicato sódico} = \left[\underbrace{(0,5 \cdot 10^3 / 18) (1/32) (1/1) (60)}_{\text{Silice necesaria}} - \underbrace{(72,2) (0,55)}_{\text{Sil. caolín}} \right]$$

$$(1/0,27) = 45,7 \text{ g.}$$

- KOH: teniendo en cuenta que la pureza de la KOH comercial utilizada es del 98% se tendrá:

$$\text{Cantidad de KOH} = (0,5 \cdot 10^3 / 18)(1/32)(0,05)(2)(56,1)(1/0,98) = 4,97 \text{ g.}$$

- NaOH: teniendo en cuenta que la pureza de la NaOH utilizada es del 98% se tendrá:

$$\text{Cantidad de NaOH} = \left[\underbrace{(0,5 \cdot 10^3 / 18)(1/32)(1-0,05)(62)}_{\text{NaOH necesaria}} - \underbrace{(45,7)(0,08)}_{\text{NaOH en silicato}} \right] (1/62)$$

$$(2)(40)(1/0,98) = 62,5 \text{ g.}$$

- H_2O : teniendo en cuenta que el silicato sódico tiene un 65% de agua se tendrá:

$$\text{Cantidad de agua: } 500 - (45,7)(0,65) = 470,2 \text{ g.}$$

El análisis del grado de cristalinidad en las muestras obtenidas a diferentes tiempos de cristalización, se realizó por el método descrito en el apartado 9.2.1.i). En la tabla 9.10 se indican las intensidades de pico (I), de cada una de las muestras y de la zeolita patrón (I_0), así como el grado de cristalinidad.

TABLA 9.10
Cálculo del grado de cristalinidad

t_R (h)	I (imp)	x_c (%)
4	23	tr
5	108	9
6	409	34
7	1011	84
7,5	1095	91
<i>Zeolita patrón</i>	1204	100

La determinación de las restantes propiedades de la zeolita se realizó para la muestra de máximo grado de cristalinidad correspondiente a un tiempo de cristalización $t_R = 7,5$ h.

- Relación Silicio/Aluminio

Este análisis se realizó por el método descrito en el apartado 9.2.1.iii). En la tabla 9.11 se indican los valores del parámetro a_o de la celdilla unidad obtenido para cada máximo de difracción, así como el valor medio obtenido de a_o .

TABLA 9.11
Cálculo de la relación Silicio/Aluminio

d (Å)	a_o (Å)	d (Å)	a_o (Å)
14,465	25,002	4,419	25,038
8,845	25,019	3,808	25,028
7,538	25,005	3,338	25,025
5,731	25,018	2,944	25,032
4,811	25,017	2,885	25,024

De la recta de calibrado (Figura 9.13) se obtiene un valor de la relación Si/Al de 1,10.

- Distribución de tamaños de partícula

Se determinó mediante el procedimiento descrito en el apartado 9.2.2., indicándose en la tabla 9.12 los resultados obtenidos.

- Capacidad de cambio.

Se determinó de la forma indicada en el apartado 9.2.3. La

TABLA 9.12

Calculo de la distribución de tamaños de partícula

dp (μm)	% (P)	dp (μm)	% (P)
1	1,3	12	7,1
1,5	3,4	16	6,2
2	4,3	24	4,4
3	7,1	32	0,3
4	20,0	48	0,3
6	27,2	64	0,1
8	17,2	96	0,1

concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en el equilibrio fué de 0,0261 M para el calcio y 0,0278 M para el magnesio, obteniéndose la siguiente capacidad de cambio:

$$C_{I_{\text{Ca}}} = \frac{(0,03 - 0,0261) 0,3}{0,5} 10^3 = 2,3 \frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g zeolita seca}}$$

$$C_{I_{\text{Mg}}} = \frac{(0,03 - 0,0278) 0,3}{0,5} 10^3 = 1,3 \frac{\text{mmol Mg}^{2+}}{\text{g zeolita seca}}$$

- *Blancura.*

El índice de Luminosidad Hunter se determinó de la forma indicada en el apartado 9.2.4. resultando $L = 93\%$.

9.4. PREPARACION DE UNA MUESTRA DE REACCION.

Las muestras de zeolita obtenidas durante el transcurso de cada experimento de síntesis, previa separación de las aguas madres y posterior

lavado con un volumen de agua aproximado de 1 ml por gramo de fase sólida, se secan en una estufa a 120° C durante un tiempo mínimo de 12 h., se pulverizan y clasifican para su posterior análisis.

En función del tipo de análisis las muestras reciben un tratamiento posterior distinto:

- Grado de cristalinidad: dado que esta determinación requiere que las muestras estén totalmente secas, se mantienen en un desecador con CaCl_2 anhidro hasta que éste se realice.
- Porcentaje de zeolitas en una mezcla: la muestra se debe mezclar con una cantidad conocida de wolframio, patrón interno utilizado en este análisis.
- Relación Silicio/Aluminio: dado que para esta determinación las muestras deben poseer un 75% de humedad, estas se mantienen durante 16 h. en un desecador con una disolución saturada de NaNO_3 que a una temperatura de 20°C proporciona una humedad del 75%.
- Capacidad de cambio: las muestras se calientan a 350°C durante 3 h. a fin de deshidratarlas totalmente.
- Distribución de tamaños de partícula: las muestras no necesitan ninguna preparación previa para este análisis.
- Índice de blancura: las muestras se empastillan.

9.5. ESPECIFICACIONES DE LAS MATERIAS PRIMAS INVESTIGADAS.

Los análisis de las materias primas que se indican a continuación han sido facilitados por las correspondientes empresas suministradoras:

i) Caolín P suministrado por Caosil S.A.

En la tabla 9.13 se relacionan los análisis químico, mineralógico y granulométrico así como la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de este caolín.

ii) Materias primas suministradas por TOLSA S.A. y MINAS DE GADOR S.A.

En las tablas 9.14 y 9.15 se relacionan las composiciones químicas así

como las relaciones molares de las materias primas suministradas por cada una de estas empresas.

9.6. ESPECIFICACIONES DE LA ZEOLITA UTILIZADA COMO INICIADOR.

Se ha utilizado como iniciador una zeolita 13X comercializada por Union Carbide . A esta zeolita se le asignó un grado de cristalinidad del 100% para su uso como patrón de difracción, poseyendo además un \bar{d}_p de 6,5 μm y una capacidad de cambio de 2,0 mmol de Ca^{2+} y 1,1 mmol de Mg^{2+} por gramo de zeolita seca.

TABLA 9.13

Análisis químico, mineralógico y granulométrico del caolín P
suministrado por Caosil S.A.

Análisis químico (%)

SiO_2	49
Al_2O_3	37
MgO	0,12
CaO	0,17
Fe_2O_3	0,46
Na_2O	0,06
K_2O	0,48
TiO_2	0,25
P.Q.	12,80
$(SiO_2/Al_2O_3)_M$	2,25

Análisis mineralógico (%)

Caolinita	93
Mica	2
Guarzo	5

Análisis granulométrico (%)

% > 10 μm	13
% < 2 μm	53

TABLA 9.14

Composición química en % en peso y relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las materias primas suministradas por TOLSA S.A.

	Mineral de Almeria	Bentonita	Esmectita de Vicalvaro	Sepiolita (Pansil 1)	Atapulgita de Torrejón
SiO_2	62,0	55,8	58,0	62,5	62,0
Al_2O_3	19,5	9,0	2,2	1,9	10,5
MgO	5,3	19,6	22,1	23,5	8,9
CaO	1,0	1,1	5,5	0,4	0,5
Fe_2O_3	2,9	3,2	0,77	0,6	3,4
Na_2O	0,5	1,5	0,09	0,3	0,8
K_2O	0,2	1,2	0,48	0,7	0,9
Mn_2O_3	0,08	0,03	0,01	-	0,5
P.Q.	8,5	8,6	10,3	10,1	12,5
$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{M}$	5,41	10,95	44,96	56,0	10,03

TABLA 9.15

Composición química en % en peso y relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las materias primas suministradas por MINAS DE GADOR S.A.

	Bentonita "B"	Bentonita "Trancos"	Gadorgel
SiO_2	60,35	56,53	64,84
Al_2O_3	9,69	14,42	18,84
MgO	20,06	3,50	4,95
CaO	1,10	0,91	1,83
Fe_2O_3	3,41	2,40	3,87
Na_2O	2,53	0,16	4,84
K_2O	1,98	0,13	1,40
P.Q.	9,20	20,97	7,00
$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$	10,58	6,66	6,10

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- AJAY, K. y MUSTI, S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 466-468 (1985)
- AMES, L.L., *Am. Mineral.*, 45, 689 (1960)
- AMES, L.L., *Am. Mineral.*, 49, 127, 1099 (1964)
- AMES, L.L., *Am. Mineral.*, 8, 325 (1965)
- ANDERSON, J., *Aiche Symp. Ser.*, 71, 236 (1975)
- ANDERSON, A.A. y col., *Zeolites*, 10, 32-37 (1990)
- BARRER, R.M. y MEIER, W.N., *Trans. Far. Soc.*, 55, 130 (1959)
- BARRER, R.M. y col., *Proc. Royal Soc.*, 180, 1273 (1963)
- BARRER, R.M. y col., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 28, 629 (1966)
- BARRER, R.M. y col., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 30, 3333, (1968)
- BARRER, R.M., "Molecular sieves", Society of Chemical Industry, Londres (1969)
- BARRER, R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press (1978)
- BARRY, S.A. y REES, L.V.C., *J. Chrom.*, 201, 21 (1980)
- BILBA, N. y col., *Rev. Roum. Chim.*, 28(11-12), 1009-17 (1983)
- BLANES, J., "Síntesis de zeolitas tipo pentasil", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1985)
- BOSCH, P., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 401-406 (1983)
- BOTTOMBLEY, G. y EVANS, J.A., *Aust. J. Chem.*, 36(3), 419-32 (1983)
- BRAUNER y PREISINGER, "X-Ray study of the structure of Sepiolite" *Proc. 6th Clays and Clay Miner.* 61-67
- BRECK, D.W. y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5963 (1956)
- BRECK, D.W., "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, Londres (1968)
- BRECK, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley, Nueva York (1974)
- BROWN, G. y BRINDLEY, G.W., "Crystal Structures of Clay Minerals and their x-ray identification", London, Mineralogical Society, (1980)
- BURRIESCI, N. y col., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 33A, 421 (1983)

- BURZIO F y PASETTI, A., *La Revista Italiana Delle Sostanze Grasse*, vol. LX (1983)
- CIRIC, J., *J. Colloid. Interface Sci.*, 28, 316 (1968)
- COMPANIES y MARKETS, *Chemische Industrie Internacional* n 4 (1988)
- COSTA, E. y col., *An. Quim.*, 76, 276 (1980)
- COSTA, E. y col., *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y naturales*, 79, Cuaderno 3, 445 (1985)
- COSTA, E. y col., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1291-1296 (1988 a)
- COSTA, E. y col., *An. Quim.*, 84, 366 (1988 b)
- COVIAN, I., Tesina, Universidad Complutense, Madrid (1986)
- CREMERS, A., "Ion Exchange in Zeolites", *Molecular Sieves II*, ACS Symposium Series 40, 179 (1979)
- CHATTERJEE, M. y GANGULI, D., *Aust. J. Chem.*, 35(12), 2547-50 (1982)
- CHRISTOPHLIEMK, P. CEES "European study group for soluble silicates" May 25 th-27 th (1988)
- CHUNG, F.H., *J. Appl. Cryst.*, 8, 17 (1975)
- DAMELS, E.A. y PURI, M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 29(1), 261-6 (1985)
- DAVIS, I. y WOLF, F., *Z. Phys. Chem.*, 251, 329, Leipzig (1972)
- DEANE, L., "Synthesis of zeolites, an overview", *Zeolites: Science and Technology*, Portugal (1983)
- DE LAS POZAS, C. y col., *Zeolites*, 9, 33 (1989)
- DEMPSEY, E., y col., *J. Phys. Chem.*, 73, 2 (1969)
- DERLETH, H. Y WALTER, L. (Kali-Chemie), P.2705088.0, 8-2-1977, Alemania Federal (1977)
- EICHROM, H., *Ann. Phys. Chem.*, 105, 126 (1958)
- ENDRES, R., (Bayer), Procedimiento para la obtención de la zeolita A, P 2852674.1, 6-12-1978, Alemania Federal (1978)
- ETTLINGER, M. y FERCH, H., *Manuf. Chem. Aerosol News*, 49, 51 (1978)
- FEDEROV, V.A. y col., *J. Phys. Chem.*, 38, 679 (1964)
- FERRIS, A.P., Procedimiento para preparar zeolita 4A, P.23049, Inglaterra (1977)
- FLETCHER, P. y TOWNSEND, R.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81(7), 1731-44 (1985)
- FRANKLIN, K. y TOWNSEND, R.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84(3), 687-702, (1988)
- FREUND, E.F., *J. Crystal Growth*, 34, 11 (1976)
- GAL, I.J. y col., *Trans. Far. Soc.*, 76, 999 (1971)
- GALAN, E. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J., "El caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos", Sociedad Española de

Cerámica y vidrio, Madrid (1974)
 GALLEI, E. y col., *J. Catalysis*, 33, 62 (1974)
 GARSIDE, J. *Chemical Engineering Science*, 40, 1, 3-26 (1985)
 GREEK, B. F. y LAYMAN, P. L., *C. & EN*, Enero 23 (1989)
 GREEK, B. F., *C. & EN*, Enero 29 (1990)
 GRESSER, R., (Rhône-Poulenc), *Eur. Pat. Appl.* ER 98.187, FR. Appl. 82/10.638, Francia (1982)
 GROVE, C. S., *Adv. Chem. Eng.*, vol. 3, Ed. Academic Press, N.Y. (1962)
 GUTIERREZ, M.L., "Síntesis de zeolita A de sodio", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1977)
 HERMANS, W. y WEIDINGER, T., *Makrom. Chem.*, 24, 44 (1961)
 HERTZEIBERG, E.P. y SHERRY, H.S., "Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites", W.H. Flank (1980)
 I.T.G.E., "Panorama minero 1987" (1988)
 KACIREK, H. y LECHERT, H., *J. Phys. Chem.*, 79, 1589 (1975)
 KATOVIC, A. y col., *Zeolites*, 9, 45 (1989)
 KAZTER, R., "Molecular sieves II", *A.C.S. Symp. Ser.*, 40, Washintong D.C. (1977)
 KERR, G.T., *J. Phys. Chem.*, 70, 1047 (1966)
 KOSTINKO, J.A., "Factors influencing the synthesis of zeolites A, X and Y", Las Vegas, U.S.A., Marzo (1982)
 KUEI-JUNG, C. y col., *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 77, 547 (1981)
 KÜHL, G.H. y SHERRY, H.S., "Proc. 5th Int. Conf. Zeolites" Londres (1980)
 KÜHL, G.H., *Zeolites* 7(5) 451-7 (1987)
 KURZENDÖRFER, C. P. y col., *Colloid Polym. Sci.*, 265, 542-547, (1987)
 LACABA, M., Tesina, Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.), Madrid (1983)
 LAYMAN, P.L., *C. & En.*, Enero, 17 (1984)
 LEONARD, A.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, (1-2) 37 (1977)
 LEONHARDT, W. y SAX, B. M., *Prod. Chim. Aerosol Sel.*, 29(9), 35-8 (1988)
 LI, C. y REES, L.V.C., *React. Polym. Ion Exch. Sorbents* 7(2-3), 89-99 (1988)
 MACKENZIE K.J.D. y col., *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, (6) 293 (1985)
 MAES, A. y CREMERS, A., *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 71, 265 (1975)
 McNICOLL, B.D. y col., *J. Phys. Chem.*, 76, 3388 (1972)
 MERCER, B.W., Unclassified Hamford Lab., Report HW-78461 (1963)
 MILTON, R. M., U.S. Patent 2.882.243 (1959)
 MILTON, R.M., "Molecular Sieves", *Soc. Chem. Ind.*, Londres (1968)
 MOLE, V.C. y REES, L.V.C., *Recent. Dev. Ion Exch.* 108(8) 264-76 (1987)
 NAGARAJAN, M.K. y PAINE, H.L., *Jaocs*, 61, 9 (1984)

NELSO, J.L. y col., Unclassified Hamford Lab., Report HW-3333 (1964)

NIKASHIMA, V.A., *J. Chrom.*, 120, 155 (1976)

OTTENS, E.P.K., y col., *J. Crystal Growth*, 13, 500 (1972)

PALADINI, M., *Quim. Ind.*, 35, 12 (1989)

PALADINI, M., *Quim. Ind.*, 36(6) (1990)

PERCIVAL, H.J. y col., *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, (2) 57 (1974)

RADONOV, P.D. y col., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 31, 2981 (1969)

REES, L.V.C., "The properties and applications of zeolites", Chemical Society, Londres (1980)

RODRIGO, L. C., Tesina, Universidad Complutense, Madrid (1981)

RUIZ, J.C., "Síntesis de zeolita 4A a partir de caolines", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1986)

SCHWITZER, P., "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineering", Mc Graw Hill (1979)

SCHWUGER, M. J. y LIPHARD, M., *Colloid Polym Sci.*, 267, 542-547, (1989)

SHABOZOVA, L.K., *Inter. Chem. Eng.*, vol. 15, 3, 115 (1976)

SHEPELEV, Y.F. y col., *Zeolites*, 10, 61-63 (1990)

SHERMAN, J.D., *Zeolites Science Technology*, Portugal (1983)

SHERRY, H.S., *J. Phys. Chem.*, 70, 1158 (1966)

SHERRY, H.S. y WLATON, H.F., *J. Phys. Chem.*, 71, 1457 (1967)

SHERRY, H.S., *J. Coll. Interfac. Sci.*, 28, 268 (1968)

SHERRY, H.S., "Ion Exchange", Marinsky, vol. 2 (1969)

TAKAISHI, T., *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*, 71, 97 (1975)

TATIC, M y DRZAJ, B., *Stud. Sur. Sci. Catal.*, 24, 129-36 (1985)

THENG, H. y col., *Trans. Far. Soc.*, 64, 3370 (1968)

UGUINA, M.A., "Síntesis de zeolitas X e Y de sodio", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1979)

VAUGHAN, D.E.W., *Chem. Eng. Progress*, 25 (1988)

WEBER, H., Procedimiento para la obtención de zeolita 4A, P.2715934.8, Alemania Federal (1977)

WEST, R. y GRAY, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, (4), 132 (1958)

WOLF, F. y col., *Z. Phys. Chem.*, (Leipzig) 252, 50 (1973)

WOLF, F. y col., DDR Pat. 43221; Br. Pat. 1051621; Fr. Pat. 1387644 (1985)

ZHADANOV, S.P., *Advan. Chem. Ser.*, 101, 20 (1971)

ZHADANOV, S.P., y col., *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 8, 1720-4 (1986)

ZIELINSKI, S. y col., *Chem. Stosow.* 24(2), 161-70 (1980)